

**Strukturelle und thermodynamische Parameter
der Phasenmorphologie ultradünner Diblockcopolymerschichten
untersucht mittels Rasterkraftmikroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Svetlana Gourianova
aus Kazan /Russland/

genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:
17. Januar 2003

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

Dekan:	Prof. Dr. phil. nat. J. Fertig
Referent:	Prof. Dr. rer. nat. J. Fuhrmann
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr. rer. nat. J. Adams

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. Fuhrmann danke ich für die Möglichkeit, dieses interessante Gebiet der Physiko-Chemie der Polymere untersuchen zu können. Ich danke ihm insbesondere für die Unterstützung, die mir zuteilt wurde, sein Vertrauen, seine Hilfsbereitschaft und die anregenden Diskussionen, die zur Erstellung dieser Dissertation geführt haben, sehr herzlich.

Herr Priv.-Doz. Dr. J. Adams möchte ich für die Übernahme des Korreferates und für seine Diskussionsbereitschaft und Hilfe beim Fortgang meiner Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. E. Buck für ihre Betreuung und Unterstützung insbesondere am Anfang meiner Arbeit.

Herrn Dipl.-Chem. V. Dehnke danke ich für seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei den AFM-Messungen.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie danke ich für das freundliche und angenehme Arbeitsklima und gute Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Stand der Kenntnisse	4
2.1 Mikrophasenseparation in Diblockcopolymeren	4
2.2 Einfluss der Lösungsmittel auf die Mikrodomänenstruktur der gegossenen Diblockcopolymerfilme	10
2.3 Gleichgewichtsmorphologie der symmetrischen P(S-b-MMA)- Diblockcopolymere in dünnen und ultradünnen Filmen	14
3 Experimentelles	19
3.1 Charakterisierung der verwendeten P(S-b-MMA)-Diblockcopolymeren	19
3.2 Probenpräparation durch Schleuderbeschichtung	21
3.3 Rasterkraftmikroskopie	23
3.3.1 Nahfeld-Kräfte und Messmodi in der Rasterkraftmikroskopie	23
3.3.2 Aufbau und Messprinzip des Rasterkraftmikroskops	26
3.3.3 Materialkontrastierung durch Phasenverschiebung	28
3.4 Plasmabehandlung	32
3.5 Selektives Auflösen	35
3.5.1 Löslichkeitsparameter als Regulierungsparameter für die induktive Suche nach einem selektiven Lösungsmittel für Blockcopolymere	37
4 Ergebnisse und Diskussion	40
4.1 Lösungsmittelvariation	40
4.2 Zuordnung der Mikrophasen	46
4.2.1 Selektives Plasma-Ätzen der PMMA-Blöcke	46
4.2.2 Selektives Auflösen der PS-Blöcke	50
4.3 Strukturbildung durch Schleuderbeschichtung	52
4.3.1 Filmmorphologie in Abhängigkeit der Blocklänge	52
4.3.2 Filmmorphologie in Abhängigkeit der Polymerkonzentration	55
4.3.3 Minimale erforderliche Filmdicke für die vollständige Benetzung des Substrats in Abhängigkeit der Filmmorphologie und Blocklänge	58

4.4 Thermodynamischer Gleichgewichtszustand der ultradünnen schleuderbeschichteten Diblockcopolymerfilme	63
4.4.1 Oberflächenmorphologie der Filme aus Toluol- und MEK-Lösungen nach dem Tempern	63
4.4.2 PS/PMMA-Grenzschichtmorphologie nach der Temperaturbehandlung	66
4.4.3 Einfluss der Blocklänge auf Filmmorphologie nach Temperaturbehandlung	68
4.5 Morphologische Relaxationsvorgänge in den ultradünnen schleuderbeschichteten Diblockcopolymerfilmen	73
4.5.1 Isothermes Tempern der Filme aus MEK- und Toluol-Lösungen	73
4.5.2 Tempern mittels Temperaturprogramms	82
5 Zusammenfassung	89
6 Literatur	94
Anhang	98

1 Einleitung

Schon seit vielen Jahren erregen Blockcopolymere großes Interesse in der Forschung und Anwendung. Sie demonstrieren eine Reihe von einzigartigen Eigenschaften aufgrund ihrer morphologischen Besonderheiten, die das Ergebnis der Mikrophasenseparation von unmischbaren Blockkomponenten sind. Bei einem Diblockcopolymer sind zwei verschiedene Homopolymerblöcke, die häufig nicht miteinander mischbar sind, durch eine chemische Bindung zwangsweise miteinander verbunden. Liegt eine Unmischbarkeit der Blöcke vor, dann besteht eine Tendenz zur mikroskopischen Entmischung mit der Erzeugung geordneter, periodischer Strukturen, wie z.B. Kugeln, Zylinder oder Lamellen, je nach Volumenbruch der Komponenten [1].

Blockcopolymere wurden schon als technologisch sehr bedeutend erwiesen, z.B. als Phasenvermittler in Blends von entsprechenden unvermischbaren Homopolymeren für eine Verbesserung der Phasenanbindung der Blendkomponenten [2]. Auch reine mikrophasenseparierte Blockcopolymere als Materialien mit kombinierten Eigenschaften haben im Bereich der technischen, mehrphasigen Polymerwerkstoffe Verwendung gefunden.

Ein in letzter Zeit besonderes anregendes Forschungsgebiet ist die Untersuchung der Blockcopolymeren in dünnen Filmen. Zusammen mit der großen Auswahl von unterschiedlichen festen Substraten mit gut kontrollierbaren Eigenschaften (wie Benetzbarkeit, Rauigkeit usw.) einschließlich der lateral gemusterten Unterlagen gibt die Verwendung der Solid-Polymer Grenzflächen die Möglichkeit, eine kontrollierbare Selbstanordnung in einem Polymerfilm zu erzeugen. Diese selbstanordnende Nanostrukturierung von Blockcopolymeren in dünnen Filmen kann sehr förderlich für die Nanotechnik sein, z.B. als Vorlage für den Aufbau von nanoskopischen magnetischen und elektronischen Speichermedien [3, 4, 5]. Die ultradünnen Filme von Blockcopolymeren sind aber auch aus Sicht der Grundlagenforschung sehr interessant. Bei eingeschränkter Geometrie der Polymere tritt eine ganze Reihe von Phänomenen und Erscheinungen auf, deren Untersuchung viel zu dem allgemeinen Wissen über Polymere beiträgt.

Zielvorgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die strukturellen und thermodynamischen Parameter, welche die Phasenmorphologie ultradünner Diblockcopolymerfilme auf festem Substrat beeinflussen, am Beispiel von symmetrischen Poly(Styrol-*block*-Methylmethacrylat) (P(S-*b*-MMA)) Diblockcopolymeren auf Siliziumsubstrat zu untersuchen. Die ultradünnen Filme mit einer Dicke, die unterhalb der Phasenkorrelationslänge im Volumenmaterial liegt, werden durch die Schleuderbeschichtung aus hochverdünnten Polymerlösungen präpariert. Zentrales Thema des ersten Teils der Arbeit sind die den Vorgang der Schleuderbeschichtung und somit die Strukturbildung der schleudergegossenen Filme beeinflussenden Parameter, unter denen die Beschichtungsparameter (vor allem Konzentration der Lösung und die Rotationsgeschwindigkeit des Substrates), das Molekulargewicht des Polymers und die thermodynamischen Parameter der Polymerlösung sind.

Die Variation der Qualität des für die Filmherstellung verwendeten Lösungsmittels kann sehr starke Filmmorphologieänderungen bis zu einer Phasen-Inversion bewirken. Dieser Einfluss soll in dieser Arbeit gezeigt werden, und der Zusammenhang der entstehenden Domänenmorphologie mit den Löslichkeitseigenschaften soll verstanden werden, um die Möglichkeit zu geben, die wahrscheinliche Morphologie des schleudergegossenen Films aus gegebenem Lösungsmittel vorherzusagen und die erwünschte Filmmorphologie durch die Auswahl des richtigen Lösungsmittels zu bekommen.

Bei der Verwendung des Toluols als Lösungsmittel für den Vorgang der Schleuderbeschichtung ist die resultierende Filmmorphologie aus erhabenen PMMA-Mikrophasen in kontinuierlicher PS-Matrix aufgebaut [6]. Für den Abbau der PMMA-Mikrodomänen ist selektives Plasma-Ätzen gut geeignet [6, 7, 8]. Bei einer Inversion der Filmmorphologie ist ein anderes Verfahren erforderlich, um die in kontinuierliche PMMA-Matrix eingebettete PS-Domänen abzubauen und somit nicht nur die Identifizierung der Mikrophasen durchzuführen, sondern auch die dreidimensionale Information über die Domänenmorphologie zu gewinnen. So eine neue Methode, die als eine spezielle Art des selektiven Auflösen der morphologischen PS-Domäne anzusehen ist, wird in dieser Arbeit entwickelt.

Die durch die Schleuderbeschichtung präparierten Filme sind in einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand, der aber bis zum Tempern stabil ist. Besondere Beachtung findet im Rahmen dieser Arbeit die Frage, ob die gehemmten Nichtgleichgewichtszustände der aus verschiedenen Lösungsmitteln schleudergegossenen Filme, wenn alle anderen Filmherstellungsbedingungen gleich sind, bei einer Temperaturbehandlung oberhalb der Einfriertemperatur zu gleichem Gleichgewichtszustand relaxieren. Mit dieser Frage beschäftigt sich der zweite Teil der Arbeit. Mit Hilfe der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse soll zusätzlich die Charakterisierung des Gleichgewichtszustandes der ultradünnen P(S-*b*-MMA) Diblockcopolymerfilme durch die Phasenkorrelationslänge im Volumenmaterial diskutiert werden.

Die Untersuchung der Filmmorphologie wird in dieser Arbeit mittels Rasterkraftmikroskopie im Tapping Mode™ durchgeführt, womit sowohl die Abbildung der Filmoberfläche (Topographie) als auch die Detektierung der Materialeigenschaften der Filme durch Schwingungsphasenverschiebung im Nanometerbereich simultan ausgeführt werden kann.

2 Stand der Kenntnisse

2.1 Mikrophasenseparation in Diblockcopolymeren

Diblockcopolymere sind Makromoleküle aus zwei Sequenzen oder Blöcken (Block A und Block B) chemisch unterschiedlicher Wiederholungseinheiten, die durch eine kovalente Bindung miteinander verbunden sind (Abbildung 2.1).

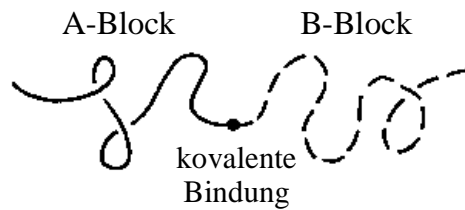


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung des $(A_n)-(B_m)$ -Diblockcopolymeren.

Zugänglich wurden die Diblockcopolymere mit hohen Molekulargewichten und definierter Anzahl der einzelnen Blöcke durch die Entwicklung der „lebenden“ anionischen Polymerisation [9]. „Lebende“ Polymerisation weist weder Übertragungs- noch Abbruchsreaktionen auf, d.h. die aktiven Kettenträger bleiben mit einer individuellen Polymerkette verbunden auch bei dem durch das Gleichgewicht Polymer/Monomer gegebenen Umsatz. Das Resultat sind die Polymerketten mit nahezu idealer Molekulargewichtsverteilung, d.h. $M_w/M_n < 1,1$; wobei M_w und M_n das mittlere Molekulargewicht bzw. das Zahlenmittel der Mollmasse ist. Nach Aufhören der Polymerisation erhalten die Polymerketten noch aktives Zentrum am Ende. Die anschließende Addition eines zweiten Monomers führt zum Anwachsen des zweiten Blockes. So können durch anschließende Terminierung der Kette mit einem Abbruchreagenz wohldefinierte Blockcopolymere hergestellt werden.

Als Folge ihrer chemischen Struktur besitzen Blockcopolymere sowohl im festen Zustand als auch in Lösung ein besonderes Phasenverhalten. Es besteht eine Tendenz zur Entmischung, weil die aus unterschiedlichen Grundbausteinen aufgebauten Polymerblöcke häufig thermodynamisch inkompatibel sind. Aufgrund chemischer Verknüpfung der Blöcke A und B kann die Entmischung nur auf der Längenskala des

Gyrationsradius der Kette (typischerweise 5-100 nm) erfolgen, man spricht dabei von Mikrophasenseparation [10].

Als wichtigste, das Phasenverhalten des $(A_n)-(B_m)$ -Blockcopolymers bestimmende Parameter ergeben sich der Gesamtpolymerisationsgrad des Blockcopolymers N , die Volumenbrüche der Einzelkomponenten ($f_A, f_B = 1 - f_A$), sowie deren Grad der Unverträglichkeit, definiert durch den Flory-Huggins-Segmentwechselwirkungsparameter χ_{AB} .

Wie experimentell ermittelt wurde, hat der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ die folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\chi \approx \alpha \cdot T^{-1} + \beta \quad (2.1)$$

wobei $\alpha > 0$ und β für gegebene Werte von f und n konstant ist. Durch n wird der architektonischen Zwang charakterisiert (für Diblockcopolymere $n = 1$). T bezeichnet die absolute Temperatur in Kelvin.

Das Produkt (χN) aus Segmentwechselwirkungsparameter χ_{AB} und Gesamtpolymerisationsgrad N diktiert das Phasenverhalten des Blockcopolymers.

In Blockcopolymeren mit dem Produkt $(\chi N) \ll 1$ dominieren entropische Effekte, die das Mischen der beiden Komponenten begünstigen [1]. Dabei bildet sich eine isotrope, ungeordnete Schmelze (Abbildung 2.2b), in der sich Kettensegmente beider Komponenten durchdringen und ungestört nach Gaußscher Statistik vorliegen.

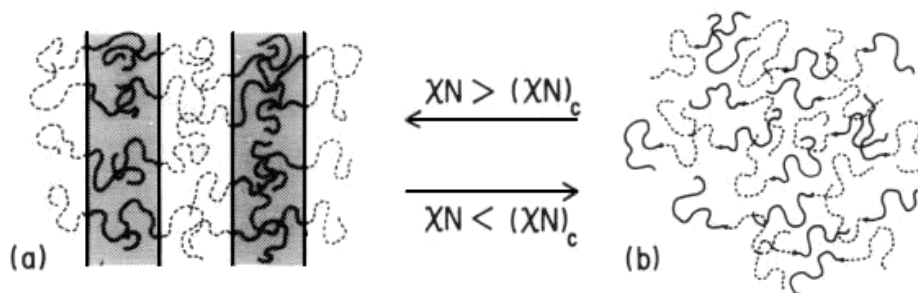


Abbildung 2.2. Schematische Darstellung a) des lamellar geordneten Zustands und b) des gemischten ungeordneten Zustands eines symmetrischen ($f_A = 0,5$) Diblockcopolymers. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien repräsentieren die Ketten der A- bzw. B-Blöcke [11].

Bei einer Erhöhung des Produkts (χN) , entweder durch eine Änderung des Molekulargewichts oder durch Änderung des Segmentwechselwirkungsparameters χ_{AB} (Erniedrigung der Temperatur), findet man oberhalb eines kritischen Wertes $(\chi N)_c$

die Mikrophasenseparation der beiden Komponenten [12]. Dieser Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang wird als ODT (order-disorder transition) oder MST (microphase separation transition) bezeichnet. Abbildung 2.2 stellt schematisch den Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang vom ungeordneten in den phasenseparierten Zustand eines symmetrischen Diblockcopolymers dar. Dabei entstehen Domänen, in denen die Konzentration der Komponente A hoch, die der Komponente B niedrig ist und umgekehrt. Bei $(\chi N) \approx (\chi N)_c$ variiert das Zusammensetzungsprofil in der geordneten Phase sinusförmig (Abbildung 2.3). Dieses Regime wird als *Weak Segregation Limit* (WSL) bezeichnet. Aufgrund nur schwacher Unverträglichkeit zwischen den Komponenten A und B ist die Konformation der A- und B-Blöcke durch eine Gaußsche Statistik für ungestörte Ketten beschreibbar. Die Dimensionen der mikrophasenseparierten Struktur verhalten sich, wie in der Schmelze, auch proportional zum Gyrationradius R_g [1]:

$$D \sim R_g \sim N^{1/2} \quad (2.2)$$

wobei D die Domänenperiode, N der Gesamtpolymerisationsgrad sind.

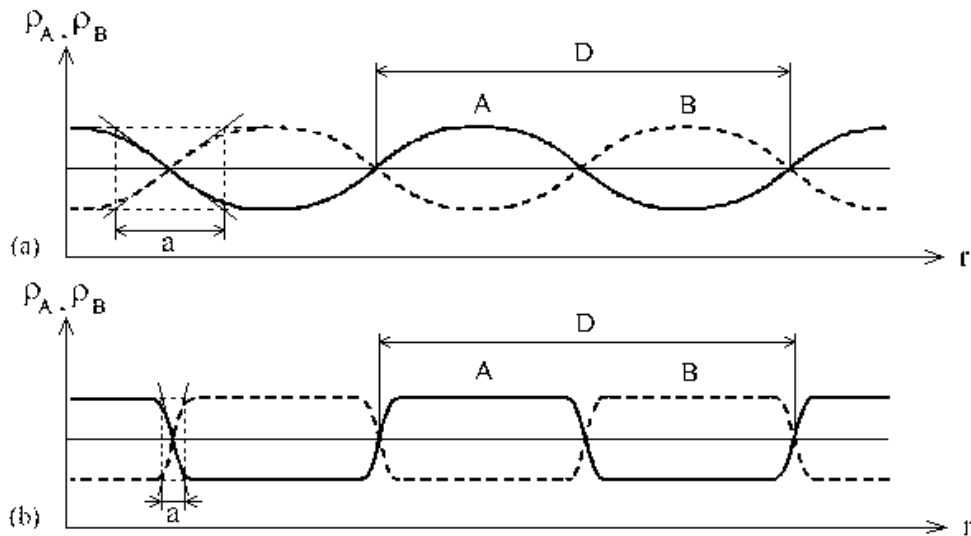


Abbildung 2.3. Charakteristische Zusammensetzungsprofile des symmetrischen $(A_n)-(B_n)$ Diblockcopolymers im Fall *Weak Segregation Limit* (WSL) (a) und *Strong Segregation Limit* (SSL) (b). ρ_A und ρ_B – Dichteprofile der Komponente A und B; D – Periode der Mikrodomänenmorphologie; a – Dicke der gemeinsamen Phasengrenze.

Zur Beschreibung des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs von $(A_n)-(B_m)$ -Diblockcopolymeren wurden verschiedene Modelle entwickelt. Der wesentliche theoretische Beitrag wird durch die ‚Mean Field‘-Theorie von Leibler [12] geliefert. Im Rahmen dieser Theorie wird für ein symmetrisches Diblockcopolymer ($f_A = 0,5$) der Übergang von der ungeordneten Schmelze in eine lamellare Morphologie (LAM) als Phasenübergang zweiter Ordnung im kritischen Punkt $(\chi N)_c = 10,495$ berechnet. Das Phasendiagramm nach ‚Mean Field‘-Theorie ist in Abbildung 2.4a dargestellt. Bei allen anderen Zusammensetzungen ergibt sich aus dem Phasendiagramm zunächst ein Übergang erster Ordnung von der ungeordneten in eine metastabile, kubisch innenzentrierte Phase (BCC), die bei weiterer Erhöhung des Produkts (χN) in eine hexagonale (Hex) und schließlich in eine lamellare Mesophase übergeht. Übergänge zwischen verschiedenen geordneten Phasen erscheinen als Übergänge erster Ordnung. Die Gleichgewichtsmorphologien der Diblockcopolymeren im geordneten Zustand sind nachstehend beschrieben und in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

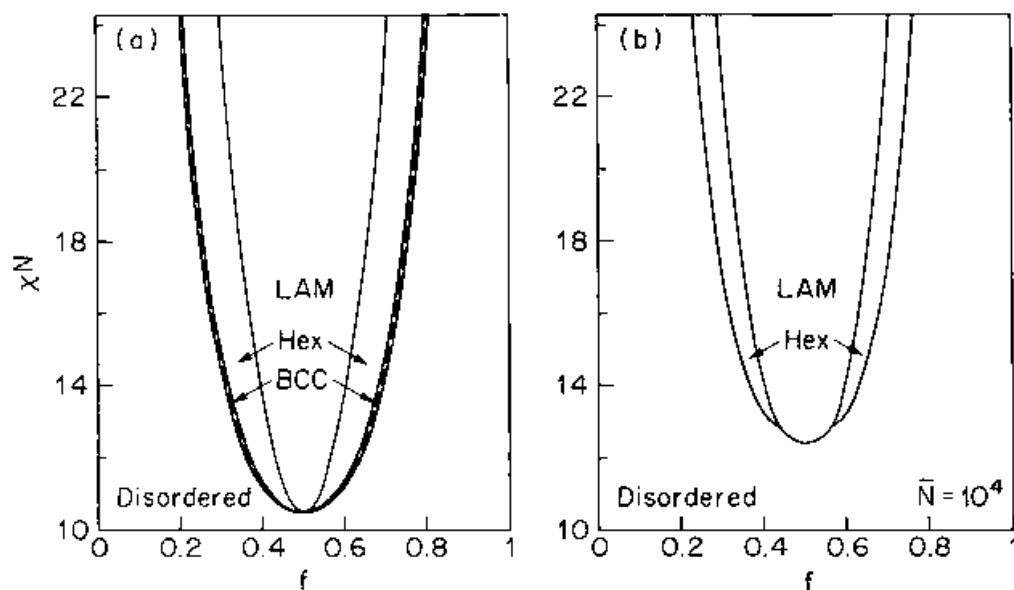


Abbildung 2.4. Theoretische Phasendiagramme für $(A_n)-(B_m)$ -Diblockcopolymeren in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Links ist das Ergebnis der ‚Mean Field‘-Theorie nach Leibler [12] dargestellt, rechts die Theorie von Fredrickson und Helfand [13], die Effekte von Fluktuationen einschließt, für einen Polymerisationsgrad von $N = 10^4$. LAM, Hex und BCC bezeichnen die lamellare, hexagonale und die raumzentrierte Phase. Die Abbildung ist [1] entnommen.

Fredrickson und Helfand [13] berechneten bei Berücksichtigung der Fluktuationseffekten ein Phasendiagramm (Abbildung 2.4b), bei dem der Phasenübergang eines symmetrischen Blockcopolymers von der ungeordneten in lamellare Phase, im Vergleich mit den Ergebnissen von Leibler, bei höheren $(\chi N)_c$ -Werten und in einem breiteren Bereich der Zusammensetzung auftritt. Dabei ist ein direkter Übergang vom ungeordneten Bereich zur lamellaren bzw. hexagonalen Phase möglich. Alle Übergänge sind Übergänge erster Ordnung, sowohl für symmetrische wie auch für asymmetrische Diblockcopolymere. Für unendliche Molekulargewichte bestätigen sie das Phasendiagramm von Leibler.

Ist das Produkt (χN) sehr viel größer als der kritische Wert $(\chi N)_c$, findet eine fast vollständige lokale Entmischung statt, und man spricht vom *Strong Segregation Limit* (SSL). In diesem Regime trennen dünne Phasengrenzflächen gut ausgebildete, fast reine Bereiche der Komponenten A und B. Die Breite d dieser gemeinsamen Grenzfläche ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel des Wechselwirkungsparameters [14]

$$d = a \cdot \chi^{-1/2} \quad (2.3)$$

wobei a die mittlere Segmentlänge des Copolymers ist. Die Dichteprofile zeigen einen stufenförmigen Verlauf (Abbildung 2.3). Ungünstige Kontakte zwischen A und B beschränken sich damit auf die Grenzfläche. Zur Minimierung solcher Kontakte versucht das System eine möglichst kleine Grenzfläche zu bilden. Zum Erreichen der homogenen Segmentdichte müssen die Ketten eine gestreckte oder gestauchte Konformation einnehmen. Dies führt zu folgender Abhängigkeit der Domänengröße vom Polymerisationsgrad und Segmentwechselwirkungsparameter [15]

$$D \sim a \cdot N^{2/3} \cdot \chi^{1/6} \quad (2.4)$$

Die Ausbildung der Gleichgewichtsmorphologien von Diblockcopolymeren im SSL lässt sich in Abhängigkeit des Volumenanteils f_A der Komponente A beschreiben [1]. In Abbildung 2.5 sind die klassische Morphologien der $(A_n)-(B_m)$ -Diblockcopolymeren dargestellt. Für kleine Werte von f_A findet man Kugeln auf einem kubisch-raumzentrierten Gitter (BCC). Bei etwas größerem f_A werden daraus Zylinder,

die auf einem hexagonalen Gitter angeordnet sind (Hex). Die symmetrischen Diblockcopolymere mit $f_A = 0,5$ bilden die lamellare Schichtstruktur (LAM). Für $f_A > 0,5$ ergibt sich eine vergleichbare Abfolge von Strukturen, wobei die Rollen von A- und B-Block vertauscht werden. Neben dieser klassischen Strukturen findet man auch noch perforierte Lamellen und eine bikontinuierliche Gyroid Phase [16].

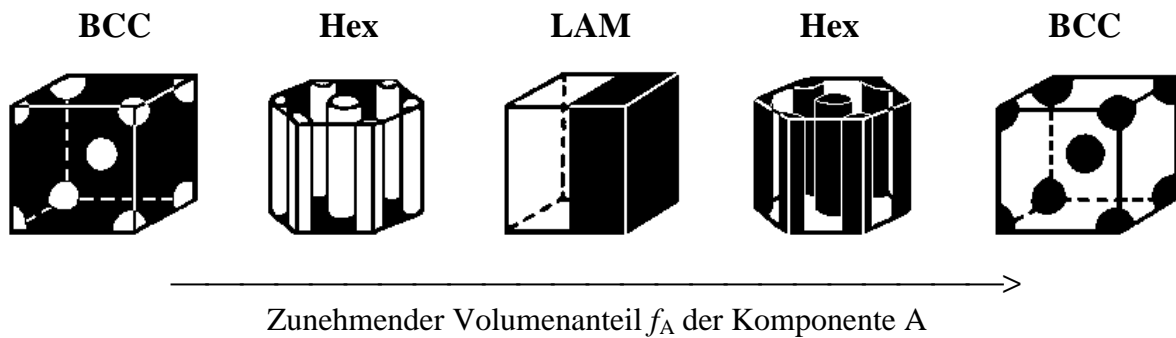


Abbildung 2.5. Klassische Gleichgewichtsmorphologien in $(A_n)-(B_m)$ Diblockcopolymeren mit zunehmendem Volumenanteil f_A der Komponente A.

2.2 Einfluss der Lösungsmittel auf die Mikrodomänenstruktur der gegossenen Diblockcopolymerfilme

Nicht nur in fester Phase, sondern auch in Lösung zeigen Blockcopolymere Selbstorganisation. Ein der wichtigsten Parametern, der die Mikrodomänen-Morphologie bestimmt, ist der Volumenbruch der Einzelblockkomponente, wie es im Kapitel 2.1 erläutert wurde. Aufgrund der chemischen Unterschiedlichkeit und der thermodynamischen Inkompatibilität der A- und B-Blockkomponenten gibt es eine Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Interaktionen zwischen jeweiligen Blöcken und dem hinzugefügten Lösungsmittel unterschiedlich sind, und die Löslichkeiten der Blockkomponenten voneinander abweichen, was die effektiven Volumenbrüche der Blöcke und somit die Mikrodomänenstruktur ändert.

Der Wechselwirkungsparameter χ_l des Diblockcopolymers mit dem Lösungsmittel kann nach Stockmayer et al. [17] folgenderweise definiert werden

$$\chi_l = f_A \chi_{lA} + f_B \chi_{lB} - f_A f_B \chi_{AB} \quad (2.5)$$

mit f_A und f_B , den Volumenbrüchen der Blöcke A und B, χ_{lA} und χ_{lB} , den Wechselwirkungsparametern des jeweiligen Blocks bzw. analogen Homopolymers mit dem Lösungsmittel, sowie mit dem die A-B-Wechselwirkung beschreibenden Parameter χ_{AB} .

Je nach Größe der relativen Block-Lösungsmittel-Wechselwirkung unterscheidet man zwischen selektiven und nicht-selektiven (oder neutralen) Lösungsmitteln. Nicht-selektive Lösungsmittel sind im Idealfall thermodynamisch gleich gute oder gleich schlechte Lösungsmittel für beide Blockkomponenten ($\chi_{lA} \approx \chi_{lB}$) und weiten diese gleich stark auf. In mäßig bis hochkonzentrierten Lösungen sind dann mit steigendem relativen Anteil der Minoritätskomponenten zuerst kugelförmige, dann zylinderartige und schließlich lamellare Strukturen zu erwarten [18].

Selektive Lösungsmittel sind bessere Lösungsmittel für den einen Block und schlechtere Lösungsmittel oder Nichtlösungsmittel für den anderen ($\chi_{lA} \neq \chi_{lB}$). Die beiden Blöcke werden somit unterschiedlich stark aufgeweitet. Das kann von der entsprechenden Mikrodomänenmorphologieänderung begleitet werden. Beim

selektiven Lösungsmittel ändert sich jedoch je nach dem Verhältnis der Blockgrößen die Folge, in der die einzelnen Morphologien auftreten.

Die Theorie für den Effekt des selektiven Lösungsmittels auf die Morphologie der Mikrodomänen wurde von Meier [19] veröffentlicht und von Cowie [20] diskutiert. Die Ergebnisse dieser Theorie für ein Diblockcopolymer mit dem Blocklängenverhältnis $M_A/M_B = 2$ sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Die relative Freie Enthalpie aller Domänenmorphologien sind als Funktion der Menge des hinzugefügten Lösungsmittels, das entweder für die B-Komponente (links) oder für die A-Komponente (rechts) selektiv ist, aufgetragen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht werden bei diesem vorgegebenen Blocklängenverhältnis in Abwesenheit von Lösungsmitteln (100% Polymeres) nach theoretischen Berechnungen Lamellen gebildet (Abbildung 2.6).

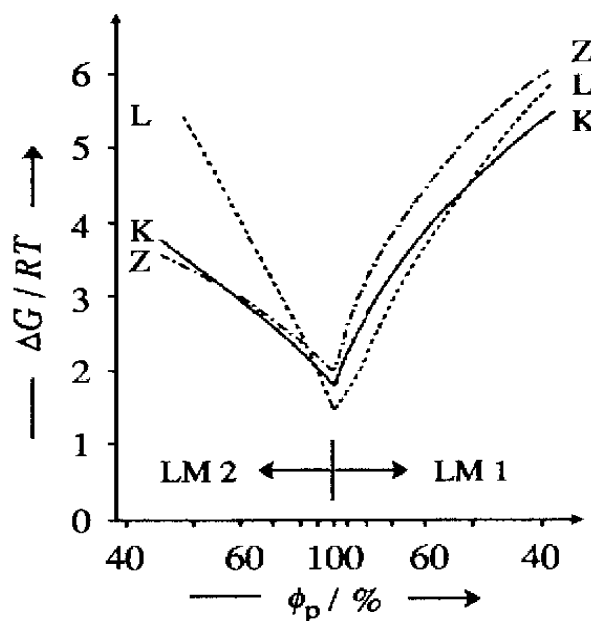


Abbildung 2.6. Relative Freie Enthalpie verschiedener Domänenmorphologien (kugelförmige (K, —), zylindrische (Z, ----) und lamellare (L, ----) Domäne) als Funktion des Volumenbruches von Diblockcopolymeren mit den relativen Blocklängen $M_A/M_B = 2$ in selektiven Lösungsmitteln LM1 für A-Blöcke (rechts) und LM2 für B-Blöcke (links) [19].

Die neue Morphologie nach der Hinzufügung des selektiven Lösungsmittels hängt nicht nur vom Blockverhältnis ab, sondern auch von der Menge und Selektivität des Lösungsmittels. Wenn das Lösungsmittel in Abbildung 2.6 selektiv für B-Komponente ist, dann zeigt die Abbildung bei 80% Polymeren die kugelförmigen Domänen als die

stabilste Domänenform, und bei 50% Polymeren haben die Zylinder die niedrigste Freie Enthalpie. Wiederum andere Verhältnisse herrschen bei selektiven Lösungsmitteln für die A-Blöcke.

Angenommen, dass ein Diblockcopolymer mit der in Abbildung 2.6 gezeigten Block-Zusammensetzung in einem selektiven für A-Blöcke Lösungsmittel gelöst wird, um einen gegossenen Film herzustellen. Beim Verdampfen des Lösungsmittels während der Filmherstellung wird die Polymerkonzentration hoch genug für die Mikrophasenseparation. Diese kritische Konzentration, bei der ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang stattfindet, hängt von der thermodynamischen Wechselwirkung zwischen allen Komponenten ab. Wenn die kritische Konzentration des Polymers kleiner als 30% ist, sind Kugeln die Gleichgewichtsmorphologie. Beim weiteren Verdampfen des Lösungsmittels wird die Konzentration höher als 50%, dabei zeigt das Diagramm die Lamellen als thermodynamisch stabilste Domänenform. Aber die Transformation aus der kugelförmigen in die lamellare Morphologie ist mit dem Diffusionstransport der Segmenten durch die inkompatible Matrix verbunden, und die so errichtete kinetische Barriere schließt die Transformation aus.

Je nach der Größe der kritischen Konzentration kann der gegossene Film aus diesem Polymer jede von drei Morphologien haben. Die lamellare Morphologie ist die Gleichgewichtsmorphologie, aber die andere Morphologie, die bei kritischer Konzentration gebildet wird, kann im Quasi-Gleichgewichtszustand im getrockneten Film bestehen bleiben und bis zum Tempern stabil sein.

In der vorliegenden Arbeit werden Toluol und MEK als Lösungsmittel für die Präparation der ultradünnen, schleudergegossenen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilme verwendet.

Lichtstreu- und Neutronenstreuexperimente von Han und Mozer [21] an PS-PMMA-Diblockcopolymeren ($f_{PS} \approx 0,3$) (mit deuterierten PS-Blöcken) im nicht-selektiven Lösungsmittel Toluol ergaben, dass der d-PS-Block eine aufgeweitete Struktur aufweist. Der PMMA-Block zeigt dagegen eine Kontraktion, und im Gegensatz zum vergleichbaren Homopolymer im Toluol liegt er nahezu in Theta-Konformation vor. Als Strukturvorschlag wurde ein partiell segregiertes „Kern und Schale“ Modell angenommen. Danach besteht der Kern aus einem dicht gepackten PMMA-Block.

Dieser ist umgeben von einer PS-Kette, die aufgrund der Abstoßungskräfte nach außen gedrückt wird und sich schalenförmig um den Kern legt.

Nach diesem Modell können demnach auch sogenannte nicht-selektive Lösungsmittel, bei sehr geringer Differenz zwischen χ_{IA} und χ_{IB} , dafür aber größeren χ_{AB} -Werten, durchaus ein selektives Verhalten zeigen. Die Verwendung des für PMMA selektiven Lösungsmittels muss die Inversion der im vorangehenden geschilderten Konformation bewirken [20].

Oberhalb einer Schwellenkonzentration, der sogenannten kritischen Mizellkonzentration (critical micelle concentration, cmc), aggregieren die Mizellen, die aus einem partiell getrennten Blockcopolymermolekül bestehen, zu den mehrere Blockcopolymermolekülen enthaltenden Mizellen, die eine kugelförmige „Kern-Schale“ Struktur aufweisen mit dem besser löslichen Block in der äußeren Schale [22]. Die Bildung der multimolekularen Mizellen wurde von Han und Mozer [21] bei Erhöhung der Polymerkonzentration des PS-PMMA-Diblockcopolymers ($f_{PS} \approx 0,3$) in Toluol auf ca. 6% beobachtet.

2.3 Gleichgewichtsmorphologie der symmetrischen P(S-b-MMA)- Diblockcopolymere in dünnen und ultradünnen Filmen

Die Gleichgewichtsmorphologie des symmetrischen Diblockcopolymers im Volumenmaterial ist die lamellare Schichtstruktur, wie es schon im Kapitel 2.1 erwähnt wurde. Wird ein Diblockcopolymer in eine bestimmte Geometrie gezwungen, z.B. in dünne Filme, und wird zu dem noch eine Unterlage verwendet, dann wird die Mikrophasenseparation des Copolymers räumlich eingeschränkt. Die Unterschiede in Ober- und Grenzflächenenergien, die zwischen den koexistierenden Mikrophasen und der Grenzfläche auftreten, beeinflussen voraussichtlich die resultierende Mikrodomänenstruktur.

Der Einfluss der Grenzfläche auf die Mikrophasenseparation der symmetrischen Diblockcopolymere wurde mit ‚Mean Field‘-Theorien [23, 24] und Monte-Carlo-Methoden [25] beschrieben. Die Ergebnisse sagen eine Ausrichtung der Lamellen parallel zur Grenzfläche vorher.

Diese dem Gleichgewichtszustand entsprechende Anordnung kann in schleudergegossenen Filmen nicht unmittelbar erreicht werden, weil die aus der Lösung schleudergegossenen Filme ohne weiterer Temperaturbehandlung fern vom Gleichgewichtszustand sind. Nach der Schleuderbeschichtung sind die dünnen Filme zwar mikrophasensepariert, die Mikrodomänen sind aber chaotisch relativ zur Grenzfläche orientiert [26]. Das Tempern oberhalb T_g führt zur Fusion der verschiedenen Mikrodomänen in eine große, parallel zur Grenzfläche orientierte Lamelle.

Es wurde experimentell gezeigt [26 - 33], dass das Ausrichten der Lamellen mit der Quantisierung der Filmdicke zusammenhängt. Besonders günstige Werte der Freien Enthalpie ergeben sich, wenn die gesamte Dicke d des Diblockcopolymerfilms gleich $n \cdot L$ oder $(n+1/2) \cdot L$ ist, je nach Gleichgewichtszustand mit entweder gleichen oder verschiedenen Blöcken an den beiden Grenzflächen, wobei n die Ganzzahl ($n \geq 0$) und L die im Volumen bestimmte Phasenkorrelationslänge sind. Die Blockcopolymerfilmoberfläche ist dabei stabil und glatt.

Im Fall der schleudergegossenen Filme aus symmetrischen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymeren auf dem Silizium-Substrat wurde gezeigt [26, 28 - 31], dass nach dem Tempern oberhalb T_g die PS-reiche Domäne sich an der Luft-Polymer Grenzfläche befindet, wobei die PMMA-reiche Domäne an der Grenze mit dem Silizium-Substrat liegt. Diese Folge der Polymerschichten kann folgenderweise erklärt werden (a) die polare Wechselwirkung der PMMA-Blöcke mit der SiO_x -Schicht ist stark und (b) PS hat die niedrigere Grenzflächenenergie, somit kann das System seine gesamte Freie Enthalpie minimieren, indem es die PS-Blöcke an der Oberfläche anordnet. Weil verschiedene Blöcke sich an den beiden Grenzflächen befinden, hat der P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilm die minimalen Grenz- und Oberflächenenergien bei der Filmdicke $d = (n + 1/2) \cdot L$. Die schematische Darstellung dieses Idealfalls der Filmmorphologie zeigt Abbildung 2.7a.

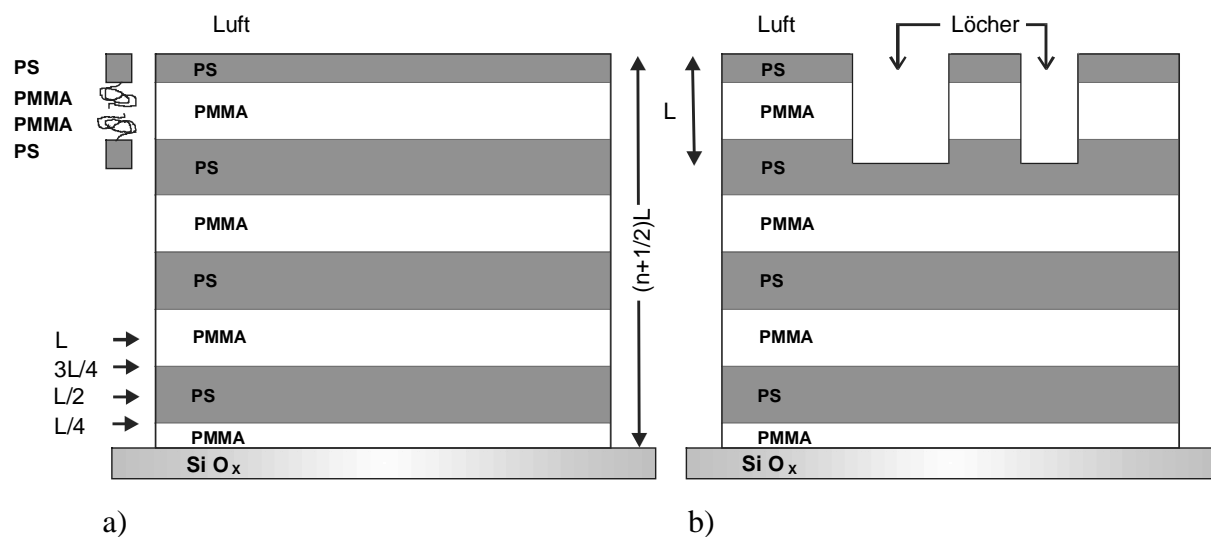


Abbildung 2.7. Schematische Darstellung der Morphologie dünner Filme des symmetrischen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymers auf dem Silizium-Substrat für den Fall (a) $d = (n + 1/2) \cdot L$, (b) $d = (n + 1/2) \cdot L + \delta d$ mit der Ausbildung der Löcher/Inseln in oberer Schicht [30, 37].

Die Dicke der obersten PS- und der untersten PMMA-Lamelle beträgt nur die Hälfte der Dicke der PS- bzw. PMMA-Domänen im Inneren des Films, die gleich der jeweiligen Lamellendicke im Volumenmaterial ist. Jede innere Lamelle ist die Doppelschicht einer Komponente, entweder PS oder PMMA, und besteht aus den Ketten, die aus zwei angrenzenden Lamellen auftauchen (Abbildung 2.7) [23, 30].

Wenn die lokale Filmdicke des Diblockcopolymers von dem angemessenen Kriterium um δd abweicht, erfahren die Filme eine Behinderung, die sie auf verschiedene Weise mindern können. Das überschüssige Material, das nicht genügt, um eine komplette Lamelle aufzubauen, bildet eine unvollständige Lamelle an der Oberfläche des Films. Bei der Untersuchung der dünnen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymeren mit dem Molekulargewicht $M_w \leq 100000$ wurde gezeigt [30, 31, 33 - 35], dass verschiedene topographische Merkmale auf der Oberfläche erscheinen. Bei $\delta d < L/3$ und $L/3 < \delta d < L/2$ werden die Inseln bzw. die wurmartigen Strukturen der Höhe L auf der Oberfläche ausgebildet. Wenn $L/2 < \delta d < L$, treten die Löcher der Tiefe L auf (Abbildung 2.7b). Das System vergrößert seine Oberfläche, behält jedoch optimale Phasendicke bei. In Abbildung 2.7b sind die Löcher sehr schematisch dargestellt, besonders die Löcherkanten betreffend. Der Winkel zur Filmfläche ist eigentlich nur etwa 6° [31]. Die Kanten verbreiten sich über die Strecke, die gleich mehreren molekularen Durchmessern ist, und die Morphologie in diesem Bereich muss anderes sein als die in der Mitte des Lochs (oder der Insel). Das an das Loch angrenzende Polymer sollte PS sein, wie im Fall Luft-Copolymer-Grenzfläche [30, 36].

Für die ultradünnen Filme mit der Filmdicke $d < L$ wird eine Störung der lamellaren Morphologie wegen der starken räumlichen Einschränkungen für die Copolymermoleküle erwartet. Coulon et al. [37] untersuchten solche ultradünne P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilme ($M_w = 91500$), die dünner sind als $L = 364 \text{ \AA}$ ($93 \text{ \AA} \approx L/4$, $196 \text{ \AA} \approx L/2$, $260 \text{ \AA} \approx 3L/4$). Sie beobachteten nach dem Tempern für 20 Tage bei 170°C im Vakuum im Fall der Filme mit den Dicken $L/4$ und $3L/4$ die Ausbildung der Inseln an der Oberfläche. Der dünnste Film ($L/4$) wurde nach dem Tempern aus der 50-\AA -dickeren PMMA-Schicht an der Grenze mit dem Substrat und aus den PS-Erhebungen an der Luft-Grenze mit ziemlich breiter Höhenverteilung um 110 \AA aufgebaut. Der Film der Dicke $L/2$ zeigte eine flache Oberfläche, die aus reinem PS bestand, und wies eine Morphologie mit ungefähr gleichdickeren ($\sim L/4$) Schichten aus PS an der Oberfläche und aus PMMA am Silizium-Substrat auf.

Russell et al. [29, 38] untersuchten dünne ($> L$) und ultradünne ($L/4$, $L/2$, $3L/4$) Filme des P(S-b-MMA)-Diblockcopolymers mit größerem Molekulargewicht ($M_w = 301400$) und nach dem Tempern für 240 h bei 170°C beobachteten sie keine Insel- oder

Löcher-Bildung als die Möglichkeit für die Minderung der Gesamtenergie des Systems. Sogar der $L/4$ -dickere Film zeigte eine mikrophasenseparierte Schichtung parallel zum Substrat. Es wurde darauf hingewiesen [38], dass die Oberflächenenergie, die für die Bildung der Inseln nötig ist, vom Molekulargewicht M_w durch L abhängig ist, somit je höher M_w ist, desto schwieriger ist es, die Inseln zu bilden. Die Lamellendicke an der Grenzfläche kann also geringer werden als die Gleichgewichtsdicke der Lamelle an der Grenzfläche. Das System erreicht die Erhaltung der minimalen Oberfläche durch eine Verringerung der Konformationsentropie in der dünneren Lamelle. Es gibt zwei Möglichkeiten für die mikroskopische Einordnung der Ketten, die solche dünne Mikrodomänen ermöglicht: (a) die Ketten können entweder komprimiert sein, wobei ihre mittlere Orientierung normal zur Filmfläche bleibt; (b) oder die Ketten können relativ zur Oberflächennormale gekippt sein [38].

Die P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilme der Dicke $d = L$ auf dem Substrat, das PMMA vorzieht, zeigen nach dem Tempern eine „unkonventionelle“ Morphologie [38-40]. Der Film hat eine PMMA-Schicht an der Grenze mit dem Substrat, eine innere PS-Schicht und die oberste Schicht aus PS- und PMMA-Domänen, die senkrecht zur Filmfläche orientiert sind. Das ist eine Hybrid-Morphologie, die beide parallele und senkrechte zur Oberfläche Anordnung der Mikrophasen vereint. Die hypothetische Struktur (Abbildung 2.8), die anhand der experimentellen Beobachtungen vermutet wurde [39], wurde durch „Scheutjen-Fleer Self-Consistent-Field“-Berechnungen bestätigt und als eine bei den gegebenen Bedingungen stabile Morphologie vorausgesagt [41, 42].

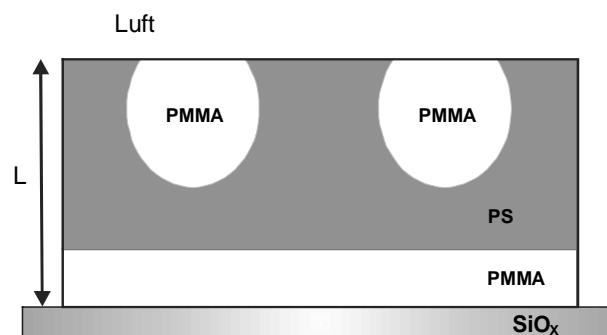


Abbildung 2.8. Schematische Darstellung der Hybrid-Morphologie des L -dicken Films vom symmetrischen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymer auf dem Silizium-Substrat [39].

Bei der Untersuchung der symmetrischen Diblockcopolymere mit kleinen Molekulargewichten ($M_w = 30000$), die im Volumenmaterial bei der Temperatur oberhalb T_{ODT} (order-disorder transition) im ungeordneten Zustand sind, wurde die Existenz der durch das Substrat veranlassten lamellaren Ordnung der Mikrophasen bei $(\chi N) < 10,5$ gezeigt [27, 43 - 45], die früher von Frederickson [23] theoretisch vorhergesagt wurde. Der Einfluss des Substrates auf die Ordnung der Mikrophasen wurde in Abhängigkeit der Temperatur und der Filmdicke studiert [43]. Es wurde gefunden, dass die Temperatur T_∞ , bei der der Film noch völlig geordnet ist, in dünnen Filmen höher ist als T_{ODT} im Volumenmaterial, und dass T_∞ bei dünner werdender Filmdicke höher wird. Die Anwesenheit des vorzugsweise mit einer von zwei Komponenten wechselwirkenden Substrats begünstigt die Fluktuation der Zusammensetzung normal zur Filmfläche, und gleichzeitig wird die in anderen Richtungen unterdrückt. Je größer der Anteil des gesamten Filmvolumens ist, der von dem Substrat beeinflusst wird, desto stärker wird die Substratauswirkung ausgeprägt.

3 Experimentelles

3.1 Charakterisierung der verwendeten P(S-b-MMA)- Diblockcopolymeren

Für die Untersuchung in dieser Arbeit wurden fünf symmetrische Poly(Styrol-block-Methylmethacrylat)-Diblockcopolymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht und annähernd gleicher Zusammensetzung, die der Arbeitsgruppe freundlicherweise von Prof. Dr. Stadler zur Verfügung gestellt wurden, verwendet. Diese Diblockcopolymere wurden durch „lebende“ anionische Polymerisation hergestellt [46]. Alle Blockcopolymere haben schmale Molekulargewichtsverteilung. Die Tabelle 3.1 enthält die charakteristischen Daten der Diblockcopolymeren. Die Strukturformel der P(S-b-MMA)-Diblockcopolymeren ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

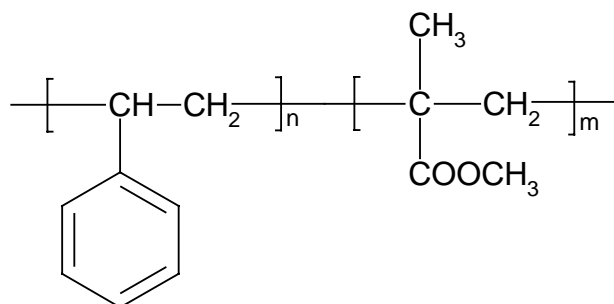


Abbildung 3.1. Strukturformel des Poly(Styrol-block-Methylmethacrylat)-Diblockcopolymers.

Für den Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter χ zwischen Homopolymeren PS und PMMA wurde folgende Temperaturabhängigkeit ermittelt [47, 48]

$$\chi = 0,021 + 3,2/T \quad (3.1)$$

T bezeichnet die absolute Temperatur in Kelvin. Diese Gleichung wurde auch für symmetrische P(S-b-MMA)-Diblockcopolymere verwendet [49].

Das Polymer SM 120 wird in dieser Arbeit bis einschließlich 190°C getempert. Alle andere Diblockcopolymere werden maximal bei 150°C getempert. In Tabelle 3.1 ist das Produkt (χN) für T = 20°C und T = 150°C für alle Polymere, und für T = 200°C

für SM 120 berechnet. Bei gegebenen experimentellen Temperaturen ist $(\chi_N) > 10,495$ für alle Blocklänge, d.h. es liegt eine vollständige Entmischung vor.

Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde gefunden, dass P(S-b-MMA) sich erst bei 240°C thermisch zersetzt [50].

Tabelle 3.1. Die charakteristischen Daten der P(S-b-MMA)-Diblockcopolymeren verschiedenen Blocklänge, die in dieser Arbeit verwendet wurden [51].

Polymer ^f	PS-Block		P(S-b-MMA)		w_{PS}^c	f_{PS}^e	N	χ_N	χ_N	L
	M_n^a [kg/mol]	M_w/M_n	M_n^b [kg/mol]	M_w/M_n				(20°C)	(150°C)	
SM 19	19		39				383	12,2	10,9	22,4
SM 25	25	1,09	(52)	1,18	0,46	0,49	(510)	16,3	14,6	27,1
SM 43	43	1,09	(73)	1,12	0,48	0,51	(714)	(22,8)		(33,6)
	48 ^d		105 ^d				1032	32,9	29,47	42,7
SM 78	78	1,09	(136)	1,09	0,47	0,5	(1330)	(42,5)		(50,4)
	78 ^d		155 ^d				1520	48,5	43,4	55,0
SM 120	120	1,11	(233)	1,11	0,40	0,43	(2284)	(72,9)		(71,7)
	128 ^d		275 ^d				2701	86,2	75,0 (200°C)	79,9

^a vorläufiges Molekulargewicht des PS-Blocks nach GPC

^b Molekulargewichte der Blockcopolymeren nach GPC sind zu klein wegen PS-Eichung

^c PS Gewichtsanteil aus ¹H-NMR

^d Molekulargewichte nach Membranosmose

^e PS Volumenbruch berechnet aus w_{PS} bei der Annahme der Dichte des Volumenmaterials eines PMMA- und PS-Homopolymers von 1,19 bzw. 1,05 g/cm³.

^f Die Bezeichnung (z.B. **SM 120**) der Diblockcopolymeren bedeutet, dass sie aus dem PS- und PMMA-Block bestehen. Die Zahl bezeichnet das Molekulargewicht des PS-Blocks.

Die Periodenlänge (L) der Mikrodomänenmorphologie (oder Phasenkorrelationslänge) wurde nach Gleichung (3.2), die eigens für symmetrisches Diblockcopolymer aus PS und PMMA experimentell ermittelt wurde [29], für alle Blocklänge berechnet und in Tabelle 3.1 gegenübergestellt.

$$L = 4,7 \cdot N^{0,65} \quad (3.2)$$

Die Einheit von L nach Gleichung (3.2) ist Å.

3.2 Probenpräparation durch Schleuderbeschichtung

Die ultradünnen Diblockcopolymerfilme auf festem Substrat werden in dieser Arbeit durch Schleuderbeschichtung (spin-coating) aus hochverdünnten Lösungen des Polymers hergestellt. Die Polymerlösung wird auf ein schnell rotierendes Substrat getropft, so dass die Lösung als Einzeltropfen auf das Substrat trifft, um eine Vorstrukturierung des Substrates auszuschließen. Als Ergebnis werden sehr dünne Filme mit gleichmäßiger Dicke erhalten. Das Substrat wird mit einem in der Institutswerkstatt gebauten Spin-Coater bei der Rotationsgeschwindigkeit 4500rpm oder 11000 rpm rotiert.

Als Substrat wurden Bruchstücke (8 mm × 8 mm) aus einem polierten Silizium-Wafer mit der Rauigkeit der Oberfläche $< 6 \text{ \AA}$ benutzt. Zur Reinigung wird das Siliziumsubstrat mit einem fusselfreien Tuch von Staub befreit und für 15 min in ein Luftplasma gelegt, um organische Adsorbate zu entfernen, und für weitere 15 min im Vakuum belassen [6].

Als Lösungsmittel dienen Toluol (ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke, aber ein besseres für den PS-Block) oder Methyl-Ethyl-Keton (MEK) (ein besseres Lösungsmittel für den PMMA-Block). Die Verwendung verschiedener Lösungsmittel ermöglicht die Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittelqualität auf die Strukturbildung. Es wurde darauf hingewiesen [20, 21], dass die sogenannten nicht-selektiven Lösungsmittel ein selektives Verhalten zu den Block-Komponenten zeigen können. Je nach der Selektivität des Lösungsmittels und der thermodynamischen Wechselwirkung zwischen allen drei Komponenten kann ein schleudergegossener Diblockcopolymerfilm unterschiedliche Mikrodomänen-Morphologien haben (Abbildung 2.6 in Kapitel 2.2). Als Regulierungsparameter für die Wahl der Lösungsmittel werden die Hansen-Löslichkeitsparameter verwendet, wie es nachstehend im Kapitel 3.5.1 und Kapitel 4.1 erläutert wird. Die Hansen-Löslichkeitsparameter der Komponenten des Diblockcopolymers sind in Tabelle 3.3 (Kapitel 3.5.1) und diejenigen der Lösungsmittel in Tabelle 4.1 (Kapitel 4.1) gegenübergestellt.

Die Filmdicke hängt im wesentlichen von der Konzentration der Polymerlösung und der Rotationsgeschwindigkeit des Substrats ab [52, 53, 54]. Für die Untersuchung des Einflusses der Filmdicke auf die Morphologie der Filme wird die Reihe der hochverdünnten Lösungen des SM 25-Polymers im MEK mit Konzentration 0,5 g/L, 1,5 g/L, 2,5 g/L und 3,5 g/L angesetzt.

Für Morphologieuntersuchung in Abhängigkeit der Blocklänge werden die Diblockcopolymere SM 19, SM 25, SM 43, SM 78 und SM 120 verwendet.

Für die meisten anderen Untersuchungen wird das Polymer SM 120 mit der Konzentration der MEK-Lösung 2,5 g/L benutzt. Die genauen Beschichtungsparameter sind bei der Behandlung der jeweiligen Proben nochmals aufgeführt.

Nach der Schleuderbeschichtung des Siliziumsubstrates werden die Proben im Trockenschrank bei 50°C im Vakuum 4 h getrocknet.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie („Atomic Force Microscopy“, AFM) ist eine Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie („Scanning Tunneling Microscopy“, STM) und wurde von Binning et al. [55] im Jahre 1986 erstmals vorgestellt. Die Ausnutzung der Wechselwirkung zwischen einer scharfen Spitze und der Probe im Nahfeld, d.h. bei Abständen, die nicht größer sind als einige zehn Nanometer, erlaubte die direkte Abbildung der Probenoberfläche mit atomarer Ortsauflösung. Grundvoraussetzung zur Realisierung dieser Mikroskopklasse war die Möglichkeit, die Probe kontrolliert mit einer Genauigkeit im Sub-Nanometerbereich unter der Spitze zu positionieren und zu verfahren. Diese erforderliche Genauigkeit wird durch den Einsatz von Stillelemente (Scanner) aus einer piezoelektrischen Keramik erreicht. Um Oberflächen-Topographien abzubilden, wird die Spitze über die zu untersuchende Probenoberfläche gerastert, während der Abstand zwischen Spitze und Probe über ein Sensor-Signal, das empfindlich auf Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe reagiert, kontrolliert wird.

3.3.1 Nahfeld-Kräfte und Messmodi in der Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie misst die Kräfte, die im Nahfeld der Spitze und der Probeoberfläche auftreten. Das sind sowohl anziehende (attraktive) als auch abstoßende (repulsive) Kräfte, die sich deutlich in ihrer Reichweite unterscheiden.

Die dominanten Kräfte im interatomaren Abstand (Substrat-Nanometer Bereich) sind repulsiver Natur. Grund dafür sind die sich abstoßenden Elektronenwolken, die in dieser Entfernung beginnen, sich zu überlappen. In einer Entfernung von ca. 1 nm von der Probe wirken attraktive Van-der-Waals-Kräfte auf die Spitze. Diese resultieren aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der Probe und den Molekülen der Spitze. Neben der allgemein zwischen zwei Körpern auftretenden Van-der-Waals-Kräften können auch weitere attraktive elektrostatische und magnetische Kräfte auftreten, die noch größere Reichweite (10^{-7} - 10^{-6} m) haben.

Die resultierende Kraft F in Abhängigkeit des Abstandes zwischen der AFM-Spitze und Oberfläche der Probe (Kraft-Abstandskurve) ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Kraft-Abstandskurve ermöglicht, den prinzipiellen Zusammenhang zwischen Kraftwirkung und Abstand der Körper abzuleiten. Bei großem Abstand wirken zunächst attraktive Kräfte (das Vorzeichen der resultierenden Kraft ist negativ), die bei Verringerung des Abstandes zunehmen. Bei einer weiteren Verringerung des Abstandes kommt es zu einem starken Anstieg der repulsiven Kräfte, bis sie die attraktiven Kräfte überwiegen, und eine abstoßende Wirkung zwischen beiden Körpern einstellt (das Vorzeichen der resultierenden Kraft ist positiv).

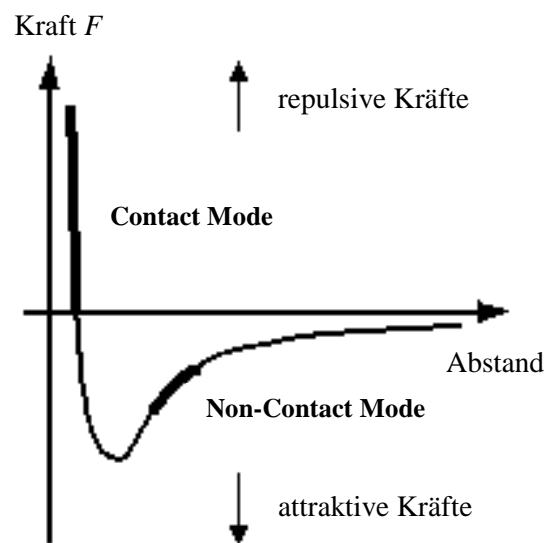


Abbildung 3.2. Kraft-Abstandskurve.

Aus der Kraft-Abstandskurve lassen sich drei Betriebsmodi (Contact Mode, Non-Contact Mode und Tapping ModeTM) des Rasterkraftmikroskops ableiten.

Im **Contact Mode** befinden sich die AFM-Spitze und die Probe im leichten physischen Kontakt miteinander. Die Spitze ist an einem beweglichen Federarm, einem sogenannten Cantilever, befestigt. Die Spitze wird lateral über die Probenoberfläche verfahren, so dass die Auslenkung des Cantilevers und somit die Auflagekraft durch einen Rückkopplungs-Mechanismus konstant gehalten wird. Die Messung im Contact Mode findet also im Bereich der repulsiven Kräfte statt (Abbildung 3.2). Ein großer Nachteil des Modus bei der Oberflächenrelief-Abbildung der weichen Polymer-Proben liegt darin, dass die Spitze schon bei moderaten Auflagedrücken die Probe beschädigen kann, indem das Probematerial durch die im

Contact Mode auftretenden Scherkräfte zur Seite geschoben werden kann. Andererseits kann eine Manipulation der Probe auch gezielt zur Oberflächenmodifikation eingesetzt werden. In vorliegender Arbeit werden ein unbehandelter P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilm und ein Film nach dem selektiven Plasma-Ätzen, wie im Kapitel 4.2.1 erläutert, im Contact Mode mit hoher Auflagekraft gescannt, um den Effekt der stärkeren Adhäsion des PMMA-Blocks auf dem Siliziumsubstrat relativ zur schwächeren Adhäsion der PS-Mikrophase zu studieren und den stärkeren Abbau der PMMA-Phase während der Plasma-Behandlung im Ergebnis zu stützen. Die resultierende Auflagekraft lässt sich quantitativ im einfachsten Fall nach dem Hook'schen Gesetz aus der Auslenkung am freien Ende des Cantilevers bestimmen, denn die wirkende Kraft F ist proportional zur Federkonstante k des Cantilevers und zur Federarmauslenkung z :

$$F = k \cdot z \quad (3.3)$$

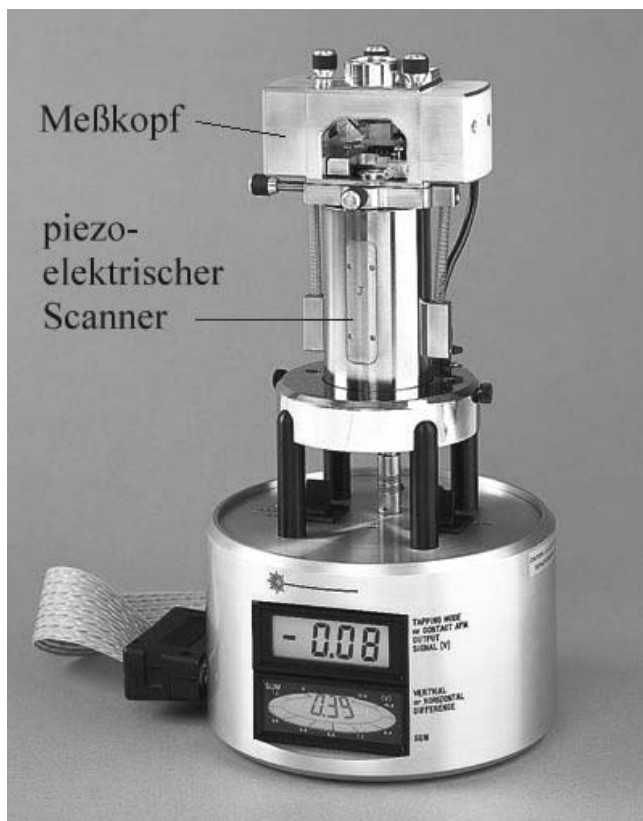
Im **Non-Contact Mode** gibt es keinen Kontakt zwischen der AFM-Spitze und der Probe, es wird die Wirkung der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte ausgenutzt. Der Abstand zwischen der AFM-Spitze und der Probe wird im Bereich 5-10 nm gehalten. Der Cantilever wird bei seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen gebracht. Die Veränderung der resultierenden Kraft wegen der Abnahme des Abstandes führt zur Verschiebung der Resonanzfrequenz des Cantilevers und zur Dämpfung der Schwingungsamplitude. Hält man die Amplitude durch einen Rückkopplungs-Mechanismus konstant, bleibt auch der Abstand zwischen der AFM-Spitze und der Probe konstant. Abbildung 3.2 zeigt den Bereich des Non-Contact Modes auf der Kraft-Abstandskurve.

Tapping Mode™ ist eine Variation des Contact Modes, betrieblich ist es aber sehr ähnlich dem Non-Contact Mode. Der Cantilever wird zu einer erzwungenen Schwingung nahe seiner Resonanzfrequenz (typischerweise zwischen 150 und 350 kHz) mit einer hohen Schwingungsamplitude (ca. 100 nm) angeregt, so dass die Spitze während jedes Schwingungszyklus die Probe berührt. Die Oberflächendeformationen sind im Tapping Mode™ erheblich geringe als im Contact Mode, weil die Scherkräfte zwischen der Spitze und der Probeoberfläche dabei eliminiert werden. Die vertikale Kräfte im Tapping Mode™ müssen viel größer sein als kapillare Kräfte (10^{-8} N), damit die AFM-Spitze in die Wasserschicht unbehindert eindringen und daraus auftauchen

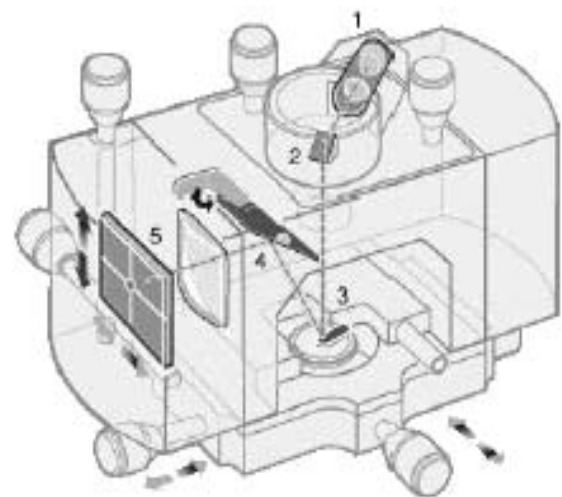
kann. Diese vertikale Kräfte sind groß genug, um die Oberfläche der weichen oder elastischen Materialien deformieren zu können. Aber selbst weiche Materialien erscheinen aufgrund der hochfrequenten Indentationsgeschwindigkeit in erster Näherung rein elastisch und werden somit zerstörungsfrei deformiert. Dieser Messmodus wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendet.

3.3.2 Aufbau und Messprinzip des Rasterkraftmikroskops

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein kommerziell erhältliches MultiMode™ Scanning Probe Microscope „Nanoscope III“ der Firma Digital Instruments verwendet (Abbildung 3.3).



a)



1. Laserdiode
2. Spiegel
3. Cantilever
4. Spiegel
5. Photodetektor

b)

Abbildung 3.3. MultiMode™ Scanning Probe Microscope „Nanoscope III“ (Digital Instruments) (a) und sein Messkopf (b).

Es wurde der D-Scanner mit einem Scanbereich bis 15 μm benutzt. Als Sensoren wurden Siliziumnadeln für Tapping Mode™ der Firma Nanosensors mit folgenden spezifischen Daten eingesetzt: Länge des Federarms 121 μm , typische Federkonstante

$k = 30\text{-}42\text{ N/m}$, Resonanzfrequenz $320\text{-}360\text{ kHz}$. Für das Scannen mit hoher Auflagekraft im Contact Mode (Kapitel 4.2.1) wurden die gleiche Tapping Nadeln verwendet, damit es möglich war, anschließend die gleiche Stelle im Tapping Mode™ abzubilden. Dieses Mikroskop arbeitet im AFM-Betrieb mit der Laser-Reflektions-Methode, um die Bewegung des Cantilevers zu kontrollieren und den Abstand zwischen Spitze und Probe und somit die Kraft, die durch die Spitze auf die Probe ausgeübt wird, zu regulieren. Der Rückkopplungs-Mechanismus des Rasterkraftmikroskops ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Der Cantilever wird in den dafür vorgesehenen Halter eingesetzt und der Lichtstrahl einer Laserdiode auf seiner Rückseite positioniert. Der Laserstrahl wird über einen Spiegel in einen Vier-Quadranten-Photodetektor reflektiert. Der Strahl muss zum Beginn der Messung in die Mitte des vierteiligen Detektors justiert werden. Laterale oder vertikale Abweichungen der Position des reflektierten Laserstrahls während der Messung werden vom Detektor registriert und zur Abbildung bzw. zur Rückkopplung genutzt. Die Information vom Detektor wird zum Kontroller weitergeleitet. Der Kontroller gibt ein Signal zum Piezo des Scanners, der den konstant zu haltenden Messwert durch Verändern der vertikalen Position der Probe wiederherstellt.

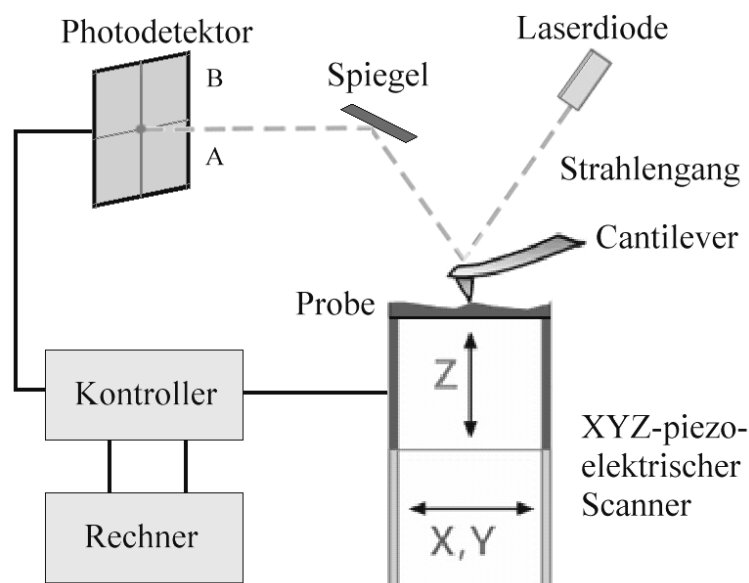


Abbildung 3.4. Schematische Darstellung des Rückkopplungs-Mechanismus des Rasterkraftmikroskops.

Der konstant zu haltende Messwert im Contact Mode ist die Auslenkung des Cantilevers, wie es schon vorangehend erwähnt ist. Durch die Krümmung des Cantilevers verändert der Laserstrahl seine Position auf dem Photodetektor. Vom Rückkopplungs-Mechanismus wird eine bestimmte Position konstant gehalten, die zunächst vom Controller automatisch ermittelt wird und später je nach gewünschter Auflagekraft verändert werden kann, und die als Setpoint bezeichnet wird.

Der Regelmechanismus im Tapping ModeTM basiert im allgemein auf der Konstanthaltung der Schwingungsamplitude des Cantilevers auf einem Setpoint-Wert A_{sp} , der kleiner ist als die Anregungsamplitude A_0 , mit der der Cantilever schwingt, wenn Probeoberfläche und Spitze weit entfernt sind und nicht in Kontakt kommen.

Im Tapping ModeTM kann die Phasenverschiebung der Cantilever-Schwingung, welche auf Wechselwirkungsänderungen sehr sensitiv reagiert, simultan mit dem Höhenbild aufgenommen werden (Kapitel 3.3.3).

3.3.3 Materialkontrastierung durch Phasenverschiebung

Für die Ermittlung der Phasenverschiebung der Schwingung vom Cantilever während des Abtastens der Probeoberfläche im Tapping ModeTM, wird die Phase der Schwingung, mit der der Cantilever angeregt wird (welche der Schwingung des Cantilevers ohne Kontakt zur Probe entspricht), mit der Phase des mit der Probe wechselwirkenden Cantilevers verglichen (Abbildung 3.5). Dabei zeigt sich, dass nicht nur die Amplitude von ihrem ursprünglichen Wert A_0 auf den Setpoint A_{sp} gedämpft wird, sondern auch die Phase um einen bestimmten Winkel verschoben wird.

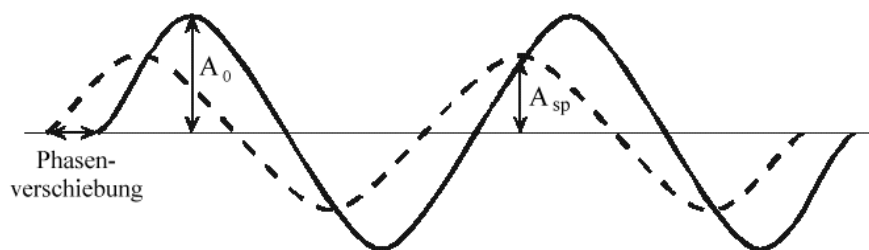


Abbildung 3.5. Phasenverschiebung der Schwingung. Die durchgezogene und gestrichelte Linien repräsentieren die Schwingung eines Cantilevers ohne bzw. mit Kontakt zur Probe. A_0 – Anregungsamplitude, A_{sp} – Messamplitude (Setpoint).

Diese Verschiebung ist charakteristisch für das Material der Probe, vor allem für seine viskoelastische Eigenschaften. Magonov et al. [56] schlagen für die Interpretation der Phasenkontraste ein Modell vor, ausgehend von einem frei schwingenden Cantilever mit einer Federkonstante k , einer Masse m und einem Qualitätsfaktor Q , der das Produkt der Eigenfrequenz ω_0 und der Lebensdauer der Schwingung τ ist [57]. Die Resonanzfrequenz ω_0 ist mit der Federkonstante k und der Masse m über folgende Gleichung verknüpft:

$$k = m \omega_0^2 \quad (3.4)$$

Der Phasenwinkel Φ der freien Cantileveroszillation wird als Funktion der Schwingungsfrequenz ω ausgedrückt:

$$\Phi = \tan^{-1} \left(\frac{m \omega \omega_0}{Q(k - m \omega^2)} \right) \quad (3.5)$$

Als Funktion von ω variiert der Phasenwinkel Φ scharf um ω_0 . Für $\omega = \omega_0$, $\Phi = \pi/2$, für $\omega < \omega_0$, $\Phi > \pi/2$ und für $\omega > \omega_0$, $\Phi < \pi/2$. Für den Fall, dass repulsive Kräfte zwischen Spitze und Probe dominieren, wird ω zu größeren Frequenzen verschoben [56, 58]. Die Phasenkurve folgt dieser Verschiebung, so dass Φ kleiner als $\pi/2$ wird.

In erster Näherung wird die Federkonstante k durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zu einem effektiven Wert $k_{eff} = k + \sigma$ verändert, wobei σ die Summe aller Ableitungen sämtlicher wirkender Kräfte ist,

$$\sigma = \sum_i \frac{\partial F_i}{\partial z} \quad (3.6)$$

z ist der relative Abstand zwischen Spitze und Probe. Für $\sigma \ll k$ gilt:

$$\Phi = \tan^{-1} \left(\frac{m \omega \omega_0}{Q(k + \sigma - m \omega^2)} \right) \quad (3.7)$$

Dann ist der Phasenwinkel Φ_0 , d.h. Φ bei ω_0 , gegeben durch:

$$\Phi_0 = \tan^{-1} \left(\frac{k}{Q\sigma} \right) \quad (3.8)$$

Die Phasenverschiebung $\Delta\Phi_0$ zwischen dem freien und wechselwirkenden Cantilever ist somit:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{\pi}{2} - \tan^{-1}\left(\frac{k}{Q\sigma}\right) \approx \frac{Q\sigma}{k} \quad (3.9)$$

Das Vorzeichen des Phasenverschiebungswinkels $\Delta\Phi_0$ hängt von den abgeleiteten Kräften σ ab, d.h. die Phasenverschiebung ist positiv für vorherrschend repulsive Kräfte und negativ im adhäsiven Bereich [56].

Die Größe und Dauer der repulsiven Wechselwirkungen hängen von der Steifigkeit des Cantilevers und der Probe ab [59]. Unter der Bedingung, dass eine sphärische Spitze mit Radius R und eine glatte Oberfläche unter einer Kraft F die runde Kontaktfläche A mit Radius a und einer Eindringtiefe d bilden, wird die Oberflächensteifigkeit S ausgedrückt als:

$$S = \partial F / \partial d = \varepsilon a E^* \quad (3.10)$$

ε ist eine Konstante mit dem Wert zwischen 1,9 und 2,4 [60] und E^* ist effektives Young'schen Elastizitätsmodulus.

Wenn die Spitze und die Probe in Kontakt sind, ist es angebracht, die abgeleiteten Kräfte σ durch die Steifigkeit S anzunähern [59]. Die Gleichung (3.10) gilt nur für den Fall, wenn Spitze und Probe sich im permanenten Kontakt befinden. Im Tapping Mode™ kontaktiert die Spitze mit der Probe nur kurzzeitig bei jedem Oszillationszyklus, und die Kontaktfläche ändert sich zeitabhängig während jedes Kontakts. Man muss mit zeitlich gemittelten Werten $\langle S \rangle$ und $\langle a \rangle$ rechnen. Es gilt also:

$$\sigma \approx \langle S \rangle = \varepsilon \langle a \rangle E^* \quad (3.11)$$

und
$$\Delta\Phi_0 \approx \langle S \rangle Q/k = \varepsilon \langle a \rangle E^* Q/k \quad (3.12)$$

Diese Gleichung zeigt, dass man mit dem Phasen-Messmodus eine Steifigkeitskarte der Probe anfertigen kann.

Die Größe der Auflagekraft, d.h. die für die Messung gewählte Anregungsamplitude A_0 und $r_{sp} = A_{sp}/A_0$, beeinflusst die Art der Kontrastierung. Magonov et al. [56] untersuchten diese Abhängigkeit, indem sie verschiedene harte und weiche Materialien benutzten und A_0 von 20 nm bis 140 nm und r_{sp} von 0,1 bis 0,9 in ihren Messungen variierten. Das Ergebnis zeigte, dass die Messung bei A_0 von 20 nm keine reproduzierbare Ergebnisse bringt, weil die Amplitude zu klein ist, um die Kontaminationsschicht auf der Probe durchzubrechen. Bei $A_0 > 60$ nm wirkt sich die

Größe der Anregungsamplitude nicht auf $\Delta\Phi_0$ aus. Bei Variation von r_{sp} zeigen harte Materialien keine Unterschiede von $\Delta\Phi_0$. Große Unterschiede jedoch zeigen weiche Materialien mit unterschiedlichem Young-Modulus. Bei moderatem Tapping ($r_{sp} = 0,4 \div 0,7$) ist $\Delta\Phi_0$ auf härteren Materialien größer als auf weicheren, weil eine härtere Region einen größeren effektiven Young-Modulus E^* hat (Gleichung 3.12). Bei hartem Tapping ($r_{sp} < 0,3$) führt ein weicherer Material zu einer größeren Kontaktfläche $\langle a \rangle$, wobei $\langle a \rangle$ einen größeren Einfluss auf $\Delta\Phi_0$ haben kann als E^* . In einem solchen Fall beobachtet man eine Inversion der Phasenkontraste, und $\Delta\Phi_0$ wird auf weicheren Bereichen größer als auf härteren. Bei leichtem Tapping ($r_{sp} = 0,8 \div 0,9$) zeigen weiche und harte Bereiche der Probe ein ähnliches $\Delta\Phi_0$, das nahe Null ist. Bei leichtem Tapping ist der Kontakt zwischen Spitze und Probe minimal, so dass die Sensorantwort nicht von repulsiven Kräften dominiert wird, sondern stark von Adhäsion und Kapillarkräften beeinflusst wird.

In vorliegender Arbeit werden alle Phasenverschiebungsbilder simultan mit den Topographiebildern mit leichtem Tapping ($r_{sp} = 0,8 \div 0,9$) und einer Anregungsamplitude A_0 von etwa 80 nm aufgenommen.

3.4 Plasmabehandlung

Die Plasmabehandlung ist ein einfaches, sicheres und gleichzeitig sehr vielseitiges Verfahren, um Oberflächen der verschiedensten Materialien zu reinigen oder zu modifizieren. Unter einem Plasma versteht man ein Gemisch aus freien Elektronen, positiven Ionen und Neutralteilchen eines Gases, die sich durch ständige Wechselwirkung untereinander und mit Photonen in verschiedenen Energie- und Anregungszuständen befinden [61, 62].

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die im Reaktorraum vorhandenen Ionen und freien Elektronen beschleunigt. Bei einer hinreichend großen freien Weglänge der Elektronen (durch das Vakuum realisiert) und durch die Spannung können die leicht beweglichen Elektronen genügend Energie aufnehmen, um Gasteilchen durch Stoß zu ionisieren [63]. Die dadurch freigewordenen Elektronen werden ihrerseits im Feld beschleunigt und zur Ionisation befähigt. Die Ladungsträgerzahl und mit ihr der Entladungsstrom wachsen in Sekunden stark an, und die Entladung zündet. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, bei dem Ladungsträger erzeugt und durch Rekombination vernichtet werden. Die hohe Energie der Plasmateilchen, insbesondere der leicht beweglichen Elektronen, ermöglicht das Aufbrechen von chemischen Bindungen auf der Probeoberfläche.

Die Modifizierungseffekte treten aber nicht bei allen Polymeren gleichermaßen auf. Darauf beruht eine chemische Kontrastierung der P(S-b-MMA) Blockcopolymerfilme durch selektives Ätzen des PMMA-Blockes. Das aus der Elektronenmikroskopie bekannte Verfahren [64, 65] war lange Zeit die einzige Möglichkeit einen Materialkontrast zwischen PS und PMMA im Rasterkraftmikroskop darzustellen [7, 8]. Buck *et al.* [66] nutzte die selektive Zerstörung vornehmlich als unabhängige Referenz zur Materialkontrastierung mittels AFM. In dieser Arbeit wird selektives Ätzen neben einem neuen Kontrastierungsverfahren, nämlich dem selektiven Auflösen genutzt.

Für die Plasmabehandlung organischer Materialien werden die Niederdruckplasmen (ND-Plasmen) verwendet. Für dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit ein

Radiofrequenz (RF)-Plasmagerät der Firma HARRICK (PDC-32G) verwendet, das an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist. Es wurde ein Luftplasma benutzt.

Das nötige für das Ätzverfahren hellste Leuchten des Plasmas wird durch die Steuerung des Luftdrucks im Reaktor bekommen. Mit zunehmendem Prozessdruck steigt die Anzahl der Gasmoleküle im Reaktor und die Wahrscheinlichkeit, dass sich Plasmateilchen durch Zusammenstöße untereinander abbremsen und dabei einen Teil ihrer Energie in Wärme umsetzen [67]. Diese energieärmeren Teilchen treffen anschließend auf die Probeoberfläche und aktivieren sie. Durch Absenkung des Prozessdruckes wird die Anzahl der ionisierten Teilchen kleiner, die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes wird geringer und die auf die Probeoberfläche auftreffenden Plasmateilchen besitzen eine höhere kinetische Energie. Die Effizienz der Plasmabehandlung erhöht sich.

Reaktive Teilchen des Luftplasmas zerstören die Polymerkette an der Oberfläche. Diese Zerstörung der Ketten führt - neben einigen anderen Reaktionen - zur Depolymerisation über einen „Unzip“-Mechanismus. Die Polystyrolkette depolymerisiert jedoch wesentlich langsamer, da Radikale oder auftretende Ladungen von der Phenylgruppe mesomeriestabilisiert werden können. Abbildung 3.6 zeigt die Depolymerisierung der Ketten über den „Unzip“-Mechanismus schematisch.

Um die Polymerfilmoberfläche zu modifizieren, reichen schon Sekunden der Behandlung mit RF-Plasma aus. Buck [6] fand, dass nicht nur die Dauer der Plasmabehandlung für den Grad der Zerstörung (und somit die Kontrastierung mit Rasterkraftmikroskopie) ausschlaggebend ist; vielmehr ist es wichtig, die Proben nach der Behandlung längere Zeit im Vakuum zu belassen (ca. 15 min). Nur so können die durch das Plasma gestarteten Reaktionen vollständig ablaufen und die entstandenen Fragmente dem System entzogen werden.

Die im Kapitel 4.2.1 beschriebene Probe ist in aufeinander folgenden Ätzschritten mehrmals für ca. 5 s (bei 40 W) geätzt und jeweils danach für 15 min im Vakuum belassen. Durch die Plasmabehandlung hervorgerufenen Veränderungen der Oberflächentopographie dieser Probe werden unter normalen Laborbedingungen mittels Rasterkraftmikroskopie analysiert.

In dieser Arbeit wird die Plasmabehandlung auch für die Reinigung des Siliziumsubstrats genutzt. Das Substrat wird in Luftplasma für 15 min (bei 60 W)

gelegt, um organische Adsorbate zu entfernen, und für weitere 15 min im Vakuum belassen, unter anderem um abzukühlen.

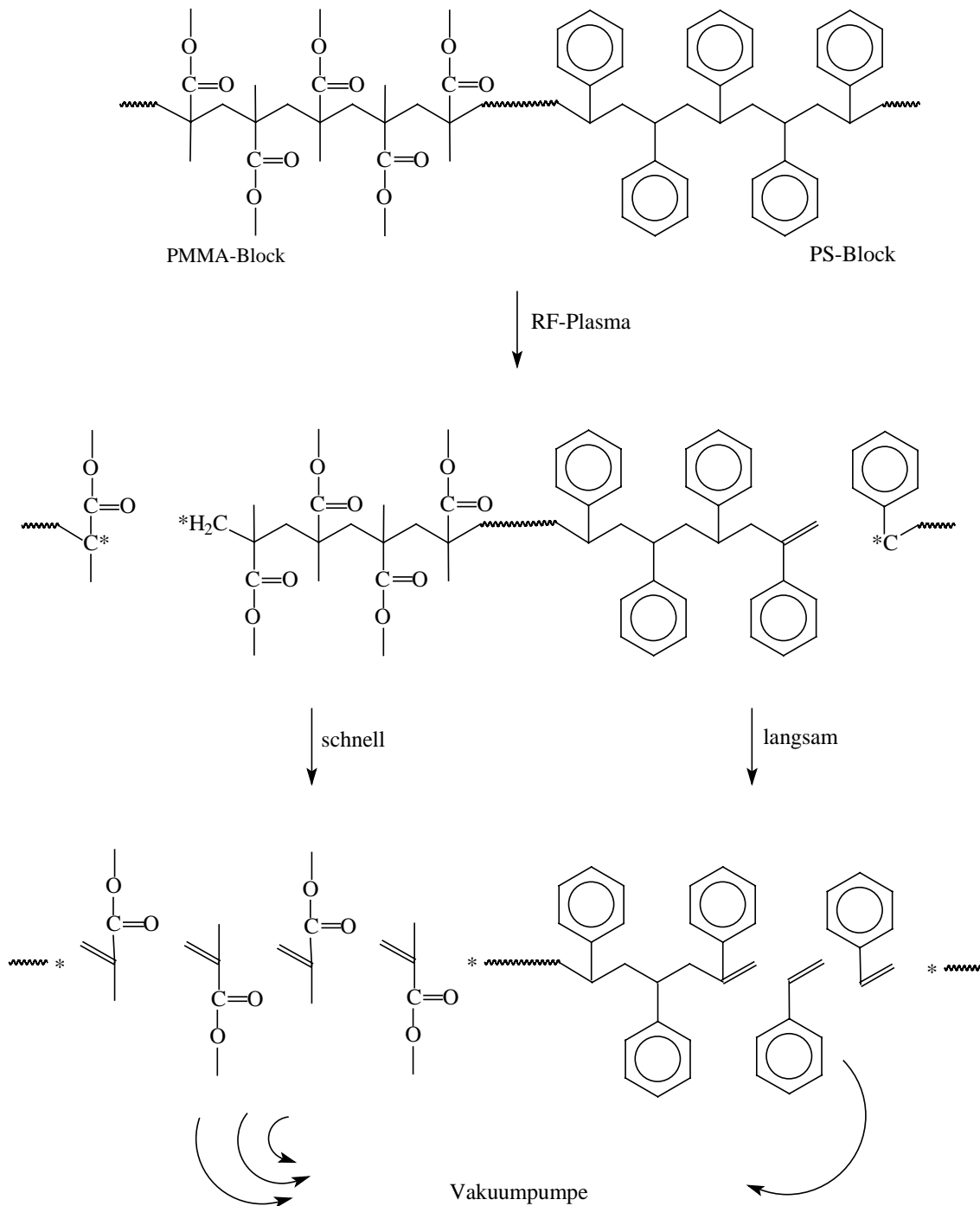


Abbildung 3.6. Schematische Darstellung des „Unzip“-Mechanismus, wie er bei dem selektiven Plasma-Ätzen des P(S-b-MMA) Diblockcopolymers erfolgt [6].

3.5 Selektives Auflösen

Das selektive Auflösen einer der Block-Komponenten des P(S-b-MMA) Diblockcopolymers gibt eine Möglichkeit unabhängig von den anderen Methoden (Plasma-Ätzen, Rasterkraftmikroskopie) einen Materialkontrast zwischen PS und PMMA darzustellen und ermöglicht zusätzlich eine drei-dimensionale Information über die Filmmorphologie. Dieses Verfahren beruht darauf, dass ein selektives Lösungsmittel während der Diffusion einen diblockcopolymeren Ketten-Bruch wegen hoher Spannungs-Konzentration innerhalb oder in der Nähe der PS/PMMA-Grenzschicht verursacht und die lösliche Block-Komponente abbaut [68].

„Environmental Crazing“ in Polymere (Haarrissbildung im Kunststoff unter den Einfluss der Umgebung) ist ein bekannter Effekt [69 - 73], der aus der Ungleichartigkeit der Struktur und / oder aus der lokalen Anisotropie der molekularen Orientierung, die zu hoher Spannungs-Konzentration während der Lösungsmitteldiffusion führen kann, resultiert. „Solvent Crazing“ (Haarrissbildung im Kunststoff unter den Einfluss eines einwirkenden Lösungsmittels) kann als innewohnende Materialschwäche glasig erstarrter Polymere angesehen werden. Im Fall vom glasigen Blockcopolymer kann ein Lösungsmittel gewählt werden, das als „Crazing“-Agens für eine von den Blockcopolymerkomponenten so wie als ein selektives auflösendendes Mittel für diese Komponente wirkt. Wenn die beiden Bedingungen auf richtige Weise erfüllt werden können, kann die Zuordnung der Mikrophasen durchgeführt werden und die durch das Lösungsmittel ausgelöste drei-dimensionale Information über die Mikrophasenmorphologie der Blockcopolymere experimentell zugänglich untersucht werden.

Als „Crazing“-Agens für die glasigen PS-Mikrophasen, die in glasiger PMMA-Phase im schleudergegossenen ultradünnen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymer Film aus MEK-Lösung auf Silizium Substrat eingebettet sind, wird in der vorliegenden Arbeit Cyclohexan gewählt. Für die induktive Suche nach geeignetem Lösungsmittel werden Löslichkeitsparameter als Regulierungsparameter, wie im Kapitel 3.5.1 erläutert, verwendet. Die Hansen-Löslichkeitsparameter vom Cyclohexan sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2. Löslichkeitskonstante δ und ihr dispersive δ_D , polare δ_P und wasserstoffbrückenbildende δ_H Anteil vom Cyclohexan [74].

	δ [(MPa) ^{1/2}]	δ_D [(MPa) ^{1/2}]	δ_P [(MPa) ^{1/2}]	δ_H [(MPa) ^{1/2}]
Cyclohexan	16,8	16,8	0	0,2

Um die selektive Löslichkeit der Polymerblöcke in einem Lösungsmittel abzuschätzen, wird der Abstand zwischen Hansen-Löslichkeitskoordinaten des Lösungsmittels (δ_{jd} , δ_{jp} , δ_{jh}) und dem Mittelpunkt (δ_{id} , δ_{ip} , δ_{ih}) des „Löslichkeitsvolumens“ des Polymers R_{ij} nach Gleichung (3.18) (Kapitel 3.5.1) berechnet. $R_{PS/Ch}$ ist $11,4 \text{ (MPa)}^{1/2}$ und $R_{PMMA/Ch}$ ist $13,3 \text{ (MPa)}^{1/2}$. Nach dem Vergleich der $R_{PS/Ch}$ - und $R_{PMMA/Ch}$ -Werten mit den Werten R_{PS} und R_{PMMA} aus Tabelle 3.3 (Kapitel 3.5.1) ist es deutlich, dass $R_{PS/Ch} / R_{PS}$ kleiner und $R_{PMMA/Ch} / R_{PMMA}$ größer ist als 1,0. Das Ergebnis stimmt mit den experimentellen Daten überein [74], wonach Cyclohexan ein Lösungsmittel (Theta-Lösungsmittel bei 34,5°C) für PS und ein Nichtlösungsmittel für PMMA ist.

Kambour *et al.* [70] untersuchte „Solvent Crazing“ vom Polystyrol ($M_n = 125,000$ und $M_w = 390,000$) in verschiedenen organischen Lösungsmittel und stellte fest, dass Cyclohexan ein „Crazing“-Agens für PS ist.

Krausch *et al.* [75] verwendete Cyclohexan als Lösungsmittel für selektives Lösen der PS-Komponente bei der Untersuchung der Domänen-Struktur von dünnen schleudergegossenen Filme aus PS/PMMA Mischung.

Durchgeführte Untersuchungen [68] zeigen, dass die „Crazing“-Aktivität des Cyclohexans sehr empfindlich gegen Temperatur und Wirkungszeit ist und durch die Variation dieser Parameter reguliert und kontrolliert werden kann. Zwei Wirkungszeiten konnten isothermisch auf zwei Situationen des selektiven Auflösen optimiert werden, einerseits selektives Auflösen ausschließlich der PS-Mikrophasen und andererseits selektives Auflösen der PS-Mikrophasen einschließlich der Grenzschicht zur benachbarten unlöslichen PMMA-Mikrophasen. Eine optimale Temperatur für diese Kontrastierung der Morphologie kann separat isochron gefunden werden.

Der ultradünne schleudergegossene P(S-b-MMA) Diblockcopolymerfilm aus MEK-Lösung auf dem Siliziumsubstrat wird in Cyclohexan bei den optimierten Temperatur- und Zeit-Parametern eingetaucht. Nach der Immersion im Cyclohexan wird die Probe 1 h bei Raumtemperatur und Umgebungsbedingungen getrocknet und dann mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht.

3.5.1 Löslichkeitsparameter als Regulierungsparameter für die induktive Suche nach einem selektiven Lösungsmittel für Blockcopolymere

Die Löslichkeit eines Polymeren in einem niedermolekularen Lösungsmittel kann mittels der molekularen Gruppenbeiträge der Mischungspartner zur Kohäsionsenergiedichte in guter Näherung vorherberechnet werden. Das Konzept des Löslichkeitsparameters erlaubt es, falls die Gruppenbeiträge oder die Werte der Löslichkeitsparameter bekannt sind, abzuschätzen, welches Polymer sich in welchem Lösungsmittel löst. Hinweise und Datensätze zu diesem Konzept sind in Polymer Handbook [74] gegeben. Im Folgenden wird lediglich einen kurzgefassten Überblick gegeben.

Für die Beschreibung und Abschätzung der Polymerlöslichkeit schlug Hildebrand [76] eine semi-empirische Methode vor. Diese Methode geht davon aus, dass Lösungsmittel- und Polymermoleküle jeweils durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden, deren Stärke durch die Kohäsionsenergiedichte C nach

$$C = \Delta U_v / V \quad (3.13)$$

gegeben ist, wobei ΔU_v die molare innere Verdampfungsenergie und V das Molvolumen der Lösung sind. ΔU_v entspricht der Energie, die nötig ist, um Moleküle aus dem engen Verband in der Flüssigkeit herauszulösen und sie in die Gasphase zu überführen. Für kleine Moleküle lässt sie sich kalometrisch bestimmen oder indirekt durch Messung des Dampfdrucks p als Funktion der Temperatur T ermitteln [77]. Die molare Verdampfungsenthalpie ΔH_v folgt dann aus der Clapeyronschen Gleichung. Aus ΔH_v lässt sich ΔU_v über

$$\Delta U_v = \Delta H_v - p(V_g - V_l) \quad (3.14)$$

bestimmen, wenn V_g und V_l die Molvolumen der Flüssigen und der gasförmigen Phase sind. Mit den Annahmen, dass V_l wegen $V_g \gg V_l$ zu vernachlässigen ist und dass $pV_g = RT$ gilt, folgt

$$C = (\Delta H_v - RT) / V \quad (3.15)$$

wo R die Gaskonstante ist. Der Löslichkeitsparameter δ wurde von Hilderbrand [76] als die Quadratwurzel der Kohäsionsenergiedichte definiert:

$$\delta = C^{1/2} \quad (3.16)$$

Löslichkeitsverhalten des polaren und wasserstoffbrückenbildenden Systems kann ausreichend genau beschrieben werden, wenn drei typische, zwischen den Molekülen wirkende Kohäsionskräfte (Dispersionskräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken) betrachtet werden. Hansen [78] entwickelte das System mit drei Parameter, in dem die Kohäsionsenergie in drei Teilparameter, die die Anteile der Wechselwirkung durch Dispersionskräfte, Dipolkräfte und Wasserstoffbindungen beschreiben, zerlegt wird:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3.17)$$

wobei δ_d – dispersiver, δ_p – polarer und δ_h – wasserstoffbrückenbildender Anteile des Löslichkeitsparameters sind.

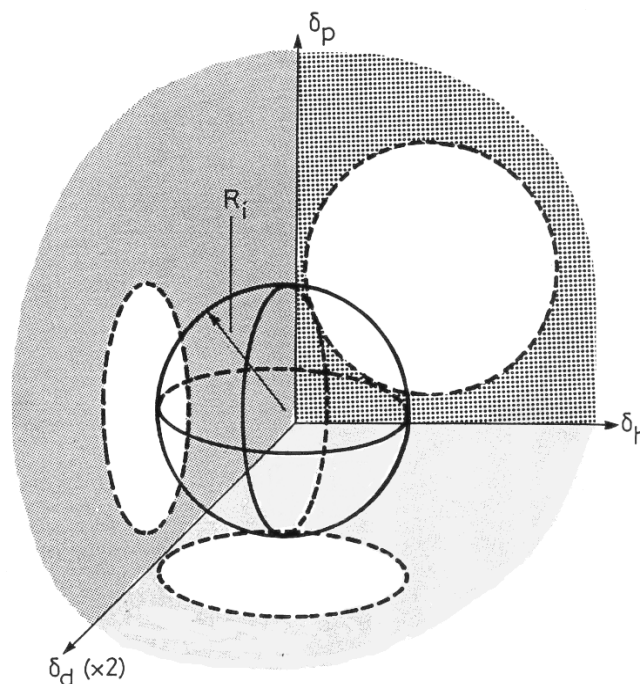


Abbildung 3.7. Das „Löslichkeitsvolumen“ des aufgelösten Stoffes mit den Koordinaten des Mittelpunktes (δ_d , δ_p , δ_h) und dem Radius R_i [79].

Hansen benutzte ein dreidimensionales Modell, um die Löslichkeiten der Polymere graphisch darzustellen (Abbildung 3.7). Drei Teilparameter (δ_d , δ_p , δ_h) lokalisieren den Mittelpunkt des „Löslichkeitsvolumens“. Die Achse vom dispersiven Parameter wurde verdoppelt, um ein ungefähr kugelförmiges „Löslichkeitsvolumen“ für jedes Polymer zu beschaffen (die von den Dispersionskräften stammenden Anteile variieren nur sehr wenig). Dieses kugelförmige „Volumen“ des Gelösten hat ein Radius R_i , der als Wechselwirkungsradius (interaction radius) genannt wurde.

Eine gute Vereinbarkeit eines Polymers mit einem Lösungsmittel wird erzielt, wenn die Hansen-Koordinaten des Lösungsmittels innerhalb des „Löslichkeitsvolumens“ des Gelösten liegen. Um dieses festzustellen (ohne das Modell graphisch zu erstellen), muss der Abstand R_{ij} zwischen den Hansen-Koordinaten des Lösungsmittels (δ_{jd} , δ_{jp} , δ_{jh}) und dem Mittelpunkt (δ_{id} , δ_{ip} , δ_{ih}) des „Löslichkeitsvolumens“ des Polymers errechnet werden

$$R_{ij} = (4(\delta_{id}-\delta_{jd})^2 + (\delta_{ip}-\delta_{jp})^2 + (\delta_{ih}-\delta_{jh})^2)^{1/2} \quad (3.18)$$

dabei sind δ_{jx} und δ_{ix} die Hansen-Parameter des Lösungsmittels bzw. des Polymers. Hansen [80] definierte relative Energiedifferenz als R_{ij} / R_i . Wenn dieser Wert kleiner ist als 1,0, gibt es eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass eine gegebene Flüssigkeit j ein Lösungsmittel für das Polymer i ist. Die größeren Werte deuten zunehmend die schlechteren Lösungsmittel an.

Die Hansen-Löslichkeitsparameter und die Radien der „Löslichkeitsvolumina“ von den in dieser Arbeit auftretenden Polymere PS und PMMA sind in Tabelle 3.3 gegenübergestellt.

Tabelle 3.3. Löslichkeitskonstante δ und ihrer dispersiven δ_D , polaren δ_P und wasserstoffbrückenbildenden δ_H Anteil [74] und die Wechselwirkungsradien R_i [81] von PS und PMMA.

	δ [(MPa) ^{1/2}]	δ_D [(MPa) ^{1/2}]	δ_P [(MPa) ^{1/2}]	δ_H [(MPa) ^{1/2}]	R_i [(MPa) ^{1/2}]
PS	22,47	21,28	5,75	4,3	12,7
PMMA	22,69	18,64	10,52	7,51	8,6

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Lösungsmittelvariation

Um den Einfluss des für den Vorgang der Schleuderbeschichtung verwendeten Lösungsmittels auf die Mikrophasenstruktur ultradünner Schichten vom symmetrischen P(S-b-MMA) Diblockcopolymer auf dem Silizium-Substrat zu analysieren, wurden als Lösungsmittel Toluol (ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke, aber ein besseres für den PS-Block) und Methylethylketon (MEK) (ein besseres Lösungsmittel für den PMMA-Block) gewählt. Als Regulierungsparameter für die Wahl des Lösungsmittels wurden die Hansen-Löslichkeitsparameter, die im Kapitel 3.5.1 beschrieben wurden, herangezogen. Die Hansen-Löslichkeitsparameter der Polymere sind in Tabelle 3.3 (Kapitel 3.5.1) und der Lösungsmittel sind in Tabelle 4.1 gegenübergestellt.

Der Abstand $R_{i/j}$ zwischen dem Mittelpunkt des Löslichkeitsvolumens (vgl. Abbildung 3.7 in Kapitel 3.5.1) des aufgelösten Polymers, die durch drei Anteilparameter (δ_{id} , δ_{ip} , δ_{ih}) lokalisiert wird, und den Hansen-Koordinaten des Lösungsmittels (δ_{jd} , δ_{jp} , δ_{jh}) wurde nach Gleichung (3.18) berechnet. Je kleiner $R_{i/j}$ ist, desto besser ist die Löslichkeit des Polymers im Lösungsmittel. Die Abstände zwischen Hansen-Löslichkeitskoordinaten des Lösungsmittels Toluol und der Polymere PS ($R_{PS/Toluol}$) und PMMA ($R_{PMMA/Toluol}$) sind $8,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ bzw. $10,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$. Die Abstände zwischen Hansen-Löslichkeitskoordinaten des Lösungsmittels MEK und der Polymere PS ($R_{PS/MEK}$) und PMMA ($R_{PMMA/MEK}$) sind $11,1 \text{ (MPa)}^{1/2}$ bzw. $6,0 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

Tabelle 4.1. Löslichkeitskonstanten δ und ihre dispersiven δ_D , polaren δ_P und wasserstoffbrückenbildenden δ_H Anteile vom Toluol und Methylethylketon [74].

	$\delta \text{ [(MPa)}^{1/2}]$	$\delta_D \text{ [(MPa)}^{1/2}]$	$\delta_P \text{ [(MPa)}^{1/2}]$	$\delta_H \text{ [(MPa)}^{1/2}]$
Toluol	18,2	18,0	1,4	2,0
MEK	19,0	16,0	9,0	5,1

Die ultradünnen Filme wurden durch Schleuderbeschichtung aus hoch verdünnten Lösungen des Polymers SM 120 in MEK und Toluol hergestellt [*2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.*]. In Abbildung 4.1 sind die Topographien der Polymerfilme und ihre Kontrastierung durch Phasenverschiebung der Schwingung dargestellt.

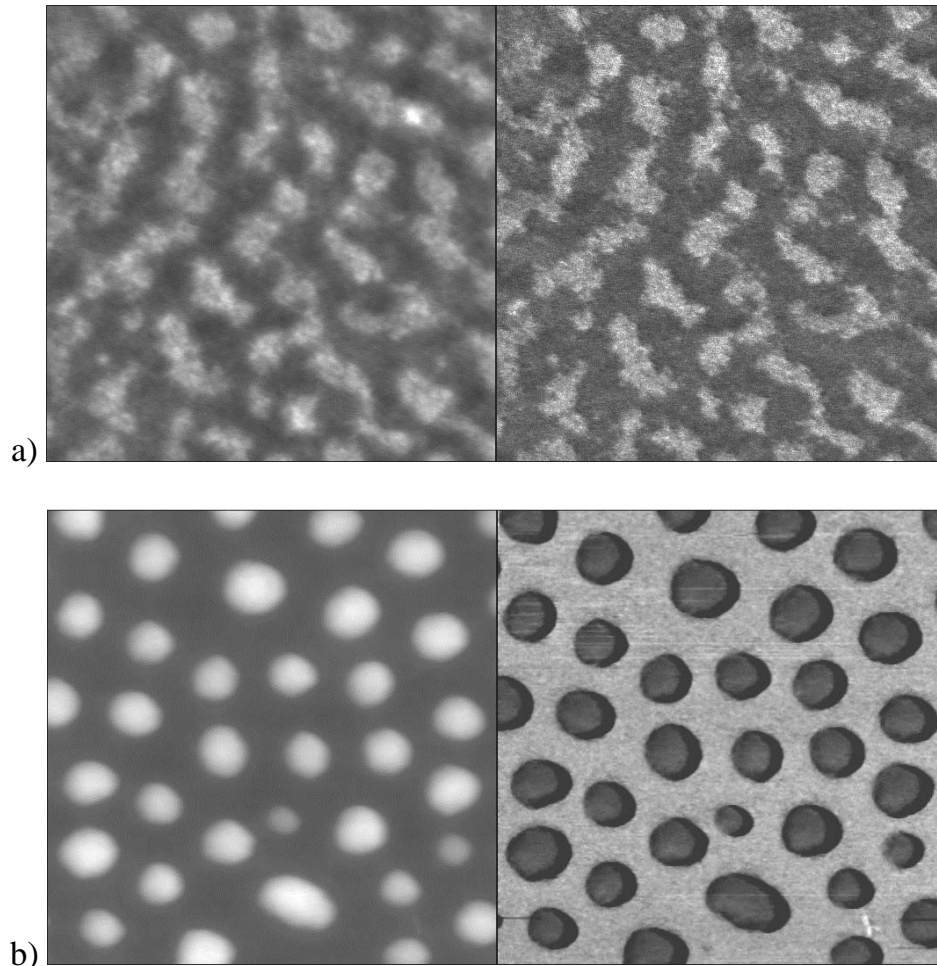


Abbildung 4.1. Topographie- (links) und Phasenverschiebungsbilder (rechts) der schleuderbeschichteten SM 120-Filme aus Toluol- (a) und MEK-Lösung (b) [*2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.*] Bildgröße: 0,5 μ m \times 0,5 μ m; Farbskalierung: Topographie a) 10 nm, b) 50 nm; Phasenverschiebung a) 15°, b) 50°.

Topographien und Phasenverschiebungsbilder zeigen, dass der aus der MEK-Lösung schleudergegossene Film eine signifikant andere Morphologie im Vergleich zu dem aus Toluol hergestellten Film aufweist. Im Phasenverschiebungsbild wird die PMMA-Mikrophase so kontrastiert, dass sie heller erscheint als die PS-Mikrophase. Eine Zuordnung der Mikrophasen wird mit Hilfe des selektiven Plasma-Ätzens des PMMA-

Blockes und des selektiven Auflörens des PS-Blockes im Cyclohexan durchgeführt und im Kapitel 4.2 im Detail erläutert.

Die Morphologie des aus MEK hergestellten Films ist aus erhabenen „runden“ PS-Mikrophasen in kontinuierlicher PMMA-Matrix aufgebaut (Abbildung 4.1b). Im Gegensatz dazu sind bei dem aus Toluol-Lösung schleudergegossenen Film erhabene PMMA-Mikrophasen in kontinuierlicher PS-Phase zu erkennen (Abbildung 4.1a).

Han und Mozer [21] untersuchten die Kettenkonformation vom PS/PMMA Diblockcopolymer ($f_{\text{PS}} \approx 0,3$) in verdünnter Toluol-Lösung und, wie es schon in Kapitel 2.2. erläutert wurde, sie postulierten für diese Konformation ein partiell segregiertes „Kern und Schale“ Modell, in dem die PS-Kette eine Schale und die PMMA-Kette bzw. einen Kern bilden. Die Grenzfläche zwischen den Ketten ist jedoch nicht scharf, sie durchdringen sich leicht. Als Grund für solche Konformation wurde die bessere Löslichkeit des PS im Toluol vermutet.

Der Vergleich der Löslichkeitsparameter in einer Kombination mit den Ergebnissen von Han und Mozer lässt vermuten, dass für die Kettenkonformation vom PS/PMMA Diblockcopolymer in der verdünnten MEK-Lösung auch ein partiell segregiertes „Kern und Schale“ Modell gelten kann, in dem das weniger lösliche PS den Kern bildet und die Schale aus PMMA besteht. Ausgehend von dieser Vermutung sollte der im Lösungsmittel stärker aufgeweiteter Block während der Schleuderbeschichtung eine kontinuierliche Matrix bilden und der andere Block die lokalisierten Domänen in dieser Matrix darstellen.

Der Wechsel des Lösungsmittels führte nicht nur zur Inversion der Konformation, sondern auch zur Änderung der Mikrodomänenform. Die PS-Domänen weisen im aus der MEK-Lösung schleudergegossenen Film eine kompaktere, nahezu kreisrunde Form auf. Diese Sachlage kann folgenderweise erklärt werden:

- a) die Löslichkeiten von PS und PMMA im MEK unterscheiden sich stärker als die im Toluol (Vergleich $R_{i/j}$ Werten), was dazu führt, dass der PS-Kern im MEK stärker kontrahiert ist als der PMMA-Kern im Toluol;
- b) die Größe der kritischen Polymerkonzentration, bei der ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang stattfindet und die Mikrophasen gebildet werden, ist in diesen Systemen (Polymer-Toluol und Polymer-MEK) unterschiedlich, weil diese Konzentration von der thermodynamischen Wechselwirkung zwischen allen drei Komponenten

(Polymerblöcke und Lösungsmittel) abhängt, was zur Bildung verschiedener Domänenmorphologien führt. Bei vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels (100% Polymeren) ist die lamellare Morphologie die Gleichgewichtsmorphologie für symmetrischen Diblockcopolymer, aber die bei kritischer Konzentration gebildete Morphologien sind im Quasi-Gleichgewicht in getrockneten Filmen bestehen geblieben.

Trotz der Inversion der Morphologie weisen die Filme die gleiche laterale Mikrophasenperiodizität (etwa 77 nm), die in der Größenordnung der Phasenkorrelationslänge L für SM 120 (72 - 79 nm) im lösungsmittelfreien Zustand ist, auf. Der L -Wert ist lediglich von der Blocklänge abhängig. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Variation des verwendeten Lösungsmittels für die Filmherstellung keinen Einfluss auf die Periodizität der Mikrophasen hat.

In Abbildung 4.2 sind die Profile der schleudergegossenen Diblockcopolymerfilme auf Siliziumsubstrat aus Toluol- und MEK-Lösung schematisch dargestellt.

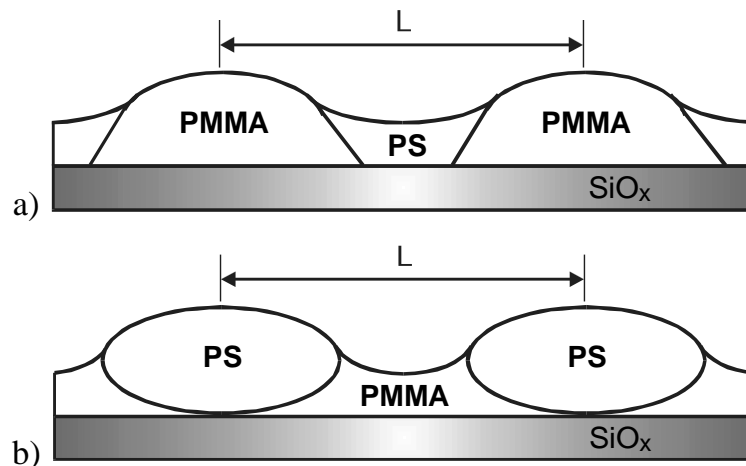


Abbildung 4.2. Schematische Darstellung der Profile der schleudergegossenen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilme auf Siliziumsubstrat aus Toluol- (a) und MEK-Lösung (b).

Die Mikrophasenperiodizität wird mit Hilfe der Programme *Modify / 2D Spektrum* und *Analyze / Power Spectral Density* in der Nanoscope Software ermittelt, indem die häufigsten Periodizitäten (Wellenlängen) eines Bildes, die der lateralen Mikrophasenperiodizitäten der schleudergegossenen Filme entsprechen, herausgefiltert werden. Die Strukturen einer rasterkraftmikroskopischen Aufnahme werden als

Verbund von zweidimensionalen Wellen betrachtet, von der jede einzelne mit Hilfe einer zweidimensionalen Fast-Fourier-Transform (2D-FFT) Analyse in ihre Bestandteile zerlegt wird. Die resultierenden Wellenlängen werden in Abhängigkeit ihrer Dichte (Power) und im 2D Spektrum noch in Abhängigkeit ihrer Winkel dargestellt [82].

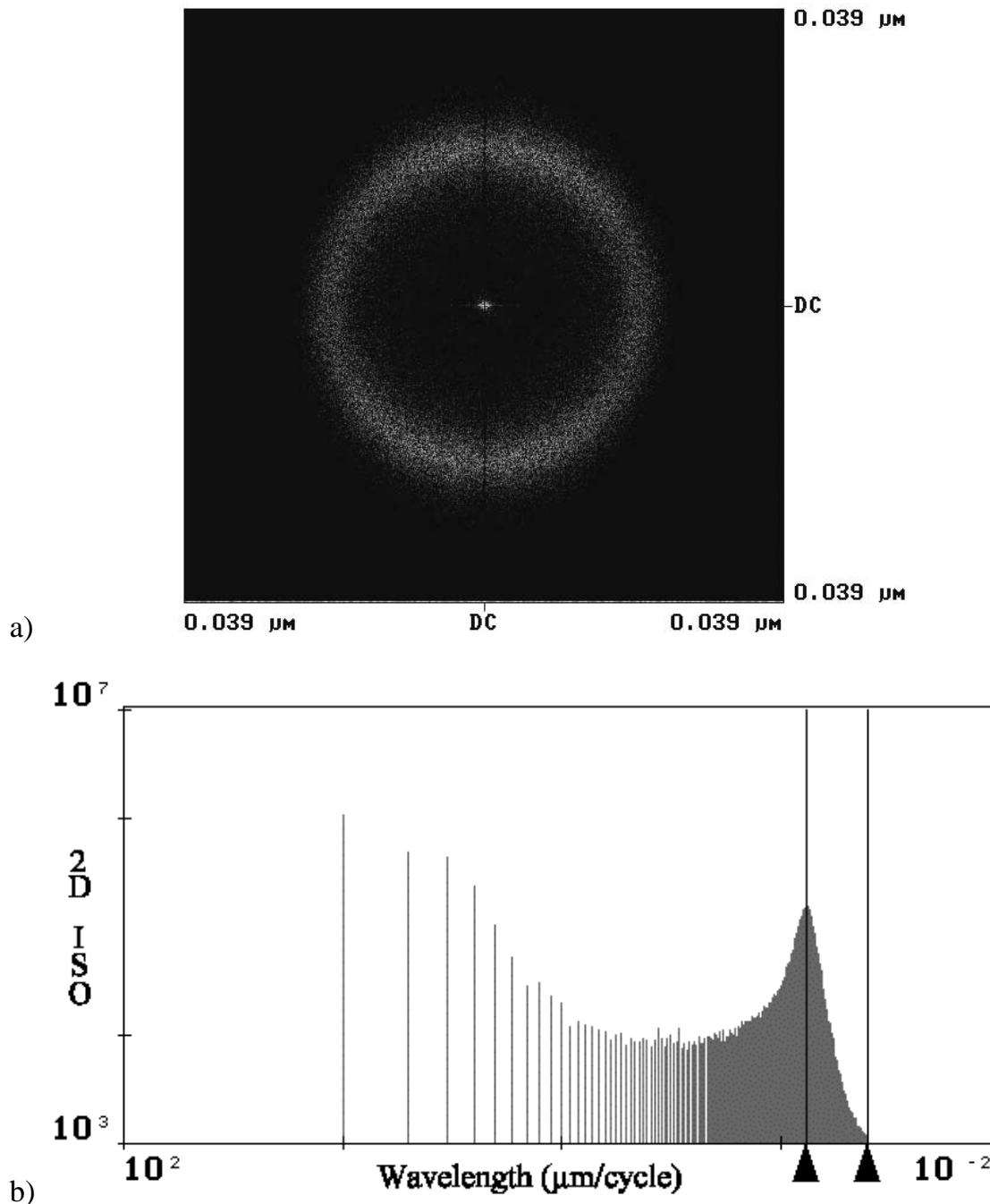


Abbildung 4.3. a) 2D Spektrum und b) *Power Spectral Density* Diagramm des Phasenverschiebungsbildes des SM 120-Films aus MEK-Lösung. [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μL ; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.]

Abbildung 4.3 zeigt das Ergebnis der 2D-FFT Analyse im Programm *2D Spektrum* und *Power Spectral Density* (PSD Diagramm) des Phasenverschiebungsbildes des SM 120-Films aus MEK-Lösung. Der SM 120-Film aus Toluol-Lösung zeigt das gleiche Muster im 2D Spektrum und PSD Diagramm mit den gleichen häufigsten Wellenlängen. Im 2D Spektrum können Wellenlängen (Punkte) mit dem Cursor angewählt werden, deren Größen dann vom Programm ausgegeben werden. Die Dichte wird durch Helligkeit und / oder Farbe dargestellt. In Abbildung 4.3a erkennt man, je heller der Punkt ist, desto häufiger ist die entsprechende Wellenlänge. Im PSD Diagramm (Abbildung 4.3b) ist der linke Cursor an der Wellenlänge mit der größten Dichte (Power) gestellt.

4.2 Zuordnung der Mikrophasen

Für die Zuordnung der Mikrophasen wurde der ultradünne schleudergegossene SM 120-Film aus MEK-Lösung [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 µL; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] untersucht. In Abbildung 4.1b (im Kapitel 4.1) sind die Topographie dieses Films und Kontrastierung durch Phasenverschiebung der Cantilever-Schwingung dargestellt.

Beide, die Topographie und das Phasenverschiebungsbild zeigen die „runden“ Domänen in einer kontinuierlichen Matrix. Im Phasenverschiebungsbild sind diese erhabenen Domänen dunkel und die kontinuierliche Matrix ist hell.

In dieser Arbeit werden zwei unabhängige Verfahren verwendet, um die Mikrophasen des P(S-b-MMA) Diblockcopolymerfilmes zu identifizieren:

- selektives Plasma-Ätzen der PMMA-Blöcke;
- selektives Auflösen der PS-Blöcke.

4.2.1 Selektives Plasma-Ätzen der PMMA-Blöcke

Das selektive Ätzen der PMMA-Blöcke vom Diblockcopolymerfilm wurde im Luftplasma in etwa 5 s Schritten mit jeweils weiteren 15 min im Vakuum durchgeführt. Nach jedem Schritt wurde die Topographie des Films mittels Rasterkraftmikroskopie aufgenommen. Aus der Topographie wurden die Rauigkeit der Filmoberfläche mit Hilfe des Programms *Analyze / Roughness* und die Höhen der erhabenen Mikrodomänen relativ zum Niveau der umgebenden kontinuierlichen Matrix mit Hilfe des Programms *Analyze / Section* ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 graphisch dargestellt.

Die Rauigkeit (R_a) der Topographie ist das arithmetische Mittel der absoluten Abweichungen der Oberflächenhöhen von der mittleren Ebene [82]:

$$R_a = \frac{(|Z_1| + |Z_2| + |Z_3| + \dots + |Z_n|)}{N} \quad (4.1)$$

Dabei ist $|Z_i|$ die absolute Abweichung der Höhe von der mittleren Ebene und N die Anzahl aller Höhen.

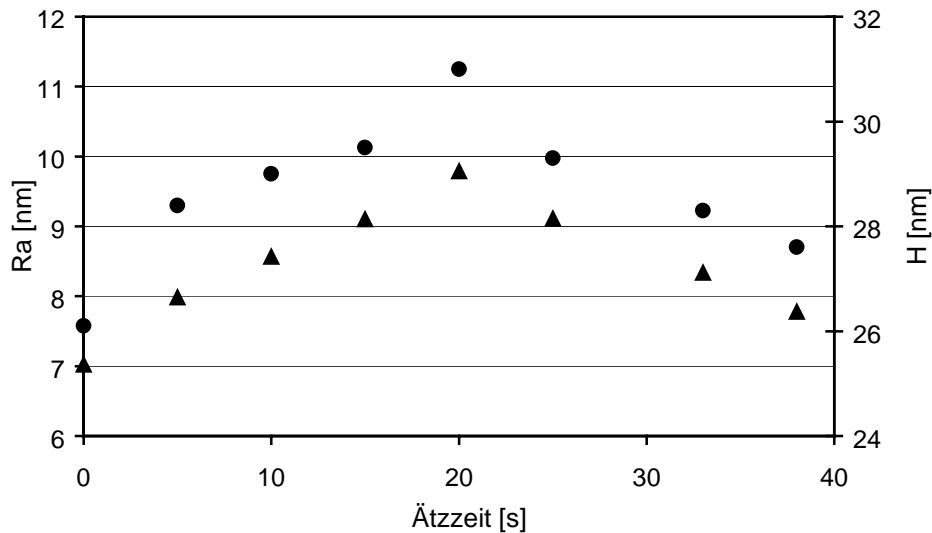


Abbildung 4.4. Graphische Auftragung der Rauigkeit (Ra) der Topographie (π) und der mittleren Höhe (H) der erhobenen Mikrophasen relativ zum Niveau der umgebenden kontinuierlichen Matrix (\star) gegen Ätzeit im Luftplasma.

In Abbildung 4.5 sind die Topographien und die Profile des Films bevor und nach 20 s des selektiven Ätzens dargestellt. Das Profil der Filmoberfläche wird im Nanoscope Programm *Analyze / Section* erstellt. Abbildung 4.5 zeigt, dass die erhobenen Domänen während des Plasma-Ätzens nicht entfernt wurden. Ihre mittlere Höhe wird nicht kleiner, sondern nach ersten 20 s etwa 5 nm größer als die ursprüngliche Höhe (Abbildung 4.4), was wegen des Abbaus der umgebenden kontinuierlichen Matrix passiert. Das Niveau der kontinuierlichen Matrix ist nach dem Ätzen niedriger geworden. Die Matrixoberfläche ist so glatt geworden (Vergleich der Profile in Abbildung 4.5c und Abbildung 4.5d), dass das vermuten lässt, dass PMMA bis zum Substrat abgebaut wurde. Dafür spricht auch der Fakt, dass nach 20 s des Plasma-Ätzens die PS-Mikrodomänen ihre maximale Höhe erreichen. Beim weiteren Ätzen werden die Rauigkeit der Oberfläche und die Mikrodomänenhöhe kleiner, weil PMMA-Schicht während der ersten 20 s vollständig weggeätzt wurde und PS weiter abgebaut wird.

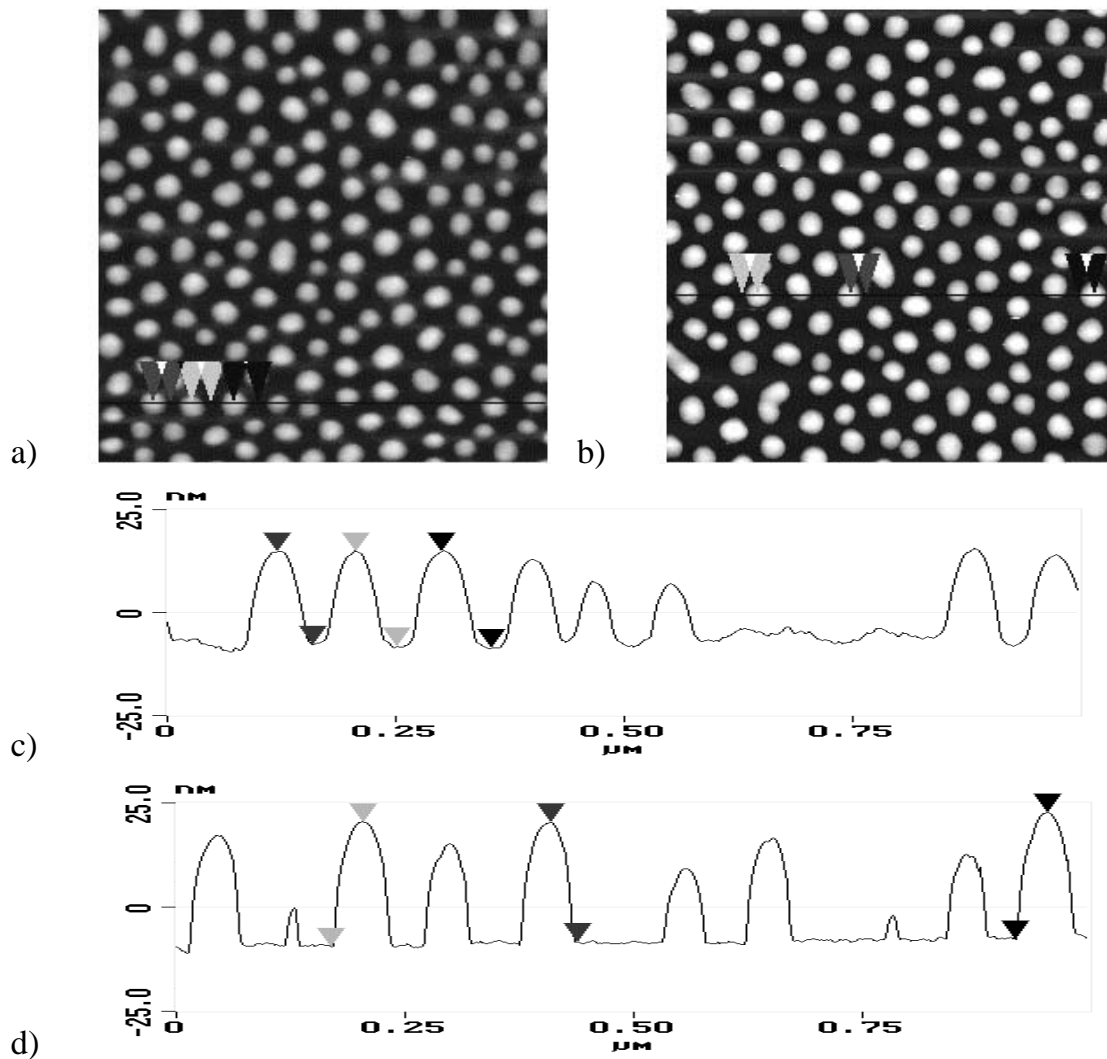


Abbildung 4.5. Die Topographien des schleudergegossenen SM 120-Films aus MEK-Lösung [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μL ; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] a) vor dem Ätzen und b) nach 20 s im Luftplasma. Bildgröße: 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$; Farbskalierung der Topographie 50 nm. Die Profile (c) und (d) wurden auf den mit geschlossenen Linien in (a) und (b) angezeigten Positionen genommen.

Um den Effekt der stärkeren Adhäsion der PMMA-Blöcke auf dem Siliziumsubstrat zu studieren und den stärkeren Abbau der PMMA-Mikrophase relativ zur schwächeren Adhäsion der PS-Mikrophase im Ergebnis zu stützen, wurden die Filme bevor und nach dem selektiven Ätzen der PMMA-Blöcke mit AFM untersucht. Eine Filmfläche (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) wurde mit hoher Auflagekraft (95 nN für unbehandelten Film, 80 nN für 25 s geätzten Film) im Contact Mode gescannt. Anschließend wurde die gleiche Stelle einschließlich ihrer Umgebung, d.h. über einen größeren Bereich (2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)

mit normaler Auflagekraft (2 nN) im Tapping ModeTM abgebildet. Abbildung 4.6a und Abbildung 4.6b zeigen die Ergebnisse. In der Mitte der beiden Bilder ist eine Fläche vom vorherigen Scan mit der hohen Kraft zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche erkennbar. Die Bereiche am Rand der Bilder wurden bei dieser Behandlung lediglich ein mal im Tapping ModeTM, der eine unbeeinflusste unberührte Oberfläche hinterlässt, abgebildet. PS-Domänen in Abbildung 4.6b haben eine nicht ganz runde Form, weil der Kontakt mit dem festen Substrat während des vorherigen Scans eine leichte Zerstörung, d.h. Formänderung der AFM-Spitze verursacht hat.

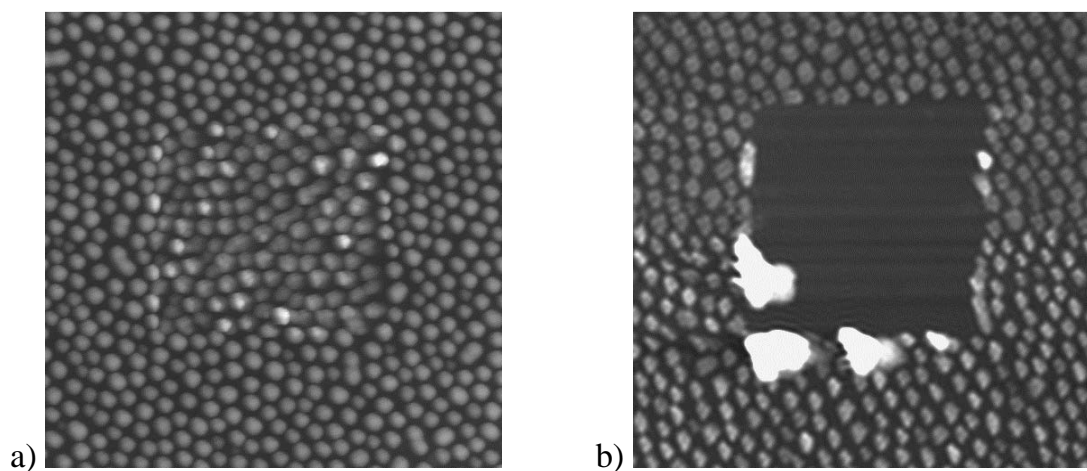


Abbildung 4.6. Topographie des a) unbehandelten, b) 25s bei 40 W geätzten schleudergegossenen Diblockcopolymerfilms auf dem Siliziumsubstrat, aufgenommen im Tapping ModeTM. In der Mitte der beiden Ausschnitte wurde zuvor mit hoher Auflagekraft von a) 95 nN und b) 80 nN gescannt. Bildgröße: 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$; Farbskalierung: 100 nm. Die Scan-Richtung ist von rechts nach links.

Abbildung 4.6b zeigt, dass das Polymermaterial von der Fläche in der Mitte des Bildes weggeschoben wurde. In Abbildung 4.6a ist dieses Scanfenster auch wiederzufinden. Aber die unbehandelte Probe zeigt nach dem Scan mit hoher Kraft nur leichte Veränderungen der Topographie. Die Polymerschicht ist noch fest mit der Unterlage verbunden und lässt sich von der Nadel nicht verschieben. Die geätzte Probe hält nicht der Belastung durch ein Scan mit hoher Kraft stand. Offensichtlich liegt das Polymermaterial nur noch lose auf dem Substrat. Das selektive Ätzen hat somit die aus PMMA bestehenden “Haftstellen” zum Substrat entfernt.

Das Ergebnis lässt uns die im Phasenverschiebungsbild dunkel erscheinenden Domänen zu Polystyrol und die hell erscheinende Matrix zu Polymethylmethacrylat zuzuordnen. Das stimmt mit den Daten, die bei den AFM-Messungen der ultradünnen Filme des gleichen Diblockcopolymers aus Toluol-Lösung bekommen wurden [6, 66] überein.

4.2.2 Selektives Auflösen der PS-Blöcke

In Abbildung 4.7 sind Topographie und Phasenverschiebungsbild des ultradünnen schleudergegossenen SM 120-Films aus MEK-Lösung nach der Immersion in Cyclohexan für 24 h bei 25°C dargestellt.

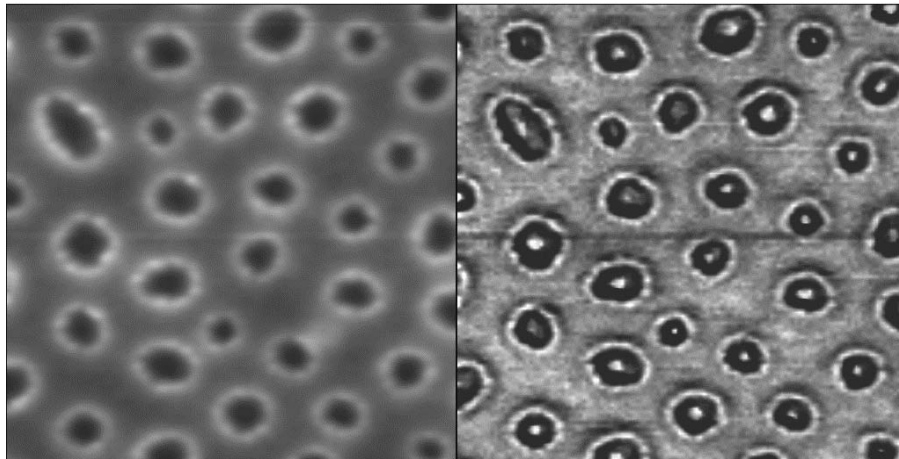


Abbildung 4.7. Topographie (links) und Phasenverschiebungsbild (rechts) des schleudergegossenen SM 120-Films aus MEK-Lösung [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.] auf Siliziumsubstrat nach der Immersion in Cyclohexan für 24 h bei 25°C. Bildgröße: 0,5 μ m \times 0,5 μ m; Farbskalierung der Topographie 20 nm, der Phasenverschiebung 20°.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Struktur der Filmoberfläche während der Behandlung im Cyclohexan, das ein „Crazing“-Agens und gleichzeitig ein selektives Lösungsmittel für PS ist, sehr stark verändert wurde. Die beobachteten in Abbildung 4.1b „runden“ erhabenen Domänen sind verschwunden. Statt dessen sind die etwa 6 nm tiefen Löcher mit den erhabenen Ringen am Rand mit einem mittleren Durchmesser von etwa 55 nm

geblieben. Dieser Wert ist gleich den mittleren Durchmesser der ursprünglichen Mikrodomänen des unbehandelten Films.

Die Löcher im Phasenverschiebungsbild sind dunkel, weil die nach der Cyclohexanbehandlung übrig gebliebenen PS-Ketten sich darin befinden. Die tiefsten Löcher haben einen hellen Punkt in der Mitte, an dieser Stelle wurde das PS bis zum Substrat abgebaut.

Nach der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der „Crazing“-Aktivität vom Cyclohexan [68] wurde gefunden, dass nach vorgegebener Behandlungszeit von 24 h bei niedrigeren Temperaturen ein Ketten-Bruch an der Mikrophasengrenze und bei höheren Temperaturen innerhalb der angrenzenden Mischphasen-Grenzschicht passiert. Der PMMA reiche Teil der Grenzschicht zwischen PS- und PMMA-Phase ist der erhabene Ring am Rand des Lochs.

Das im vorangehenden beschriebene selektive Auflösen des PS-Blockes stützt die durch selektives Plasma-Ätzen der PMMA-Blöcke erhaltene Ergebnislage und bestätigt, dass die erhabenen, im Phasenverschiebungsbild dunkel erscheinenden Mikrophasen aus PS und die kontinuierliche helle Matrix aus PMMA bestehen.

4.3 Strukturbildung durch Schleuderbeschichtung

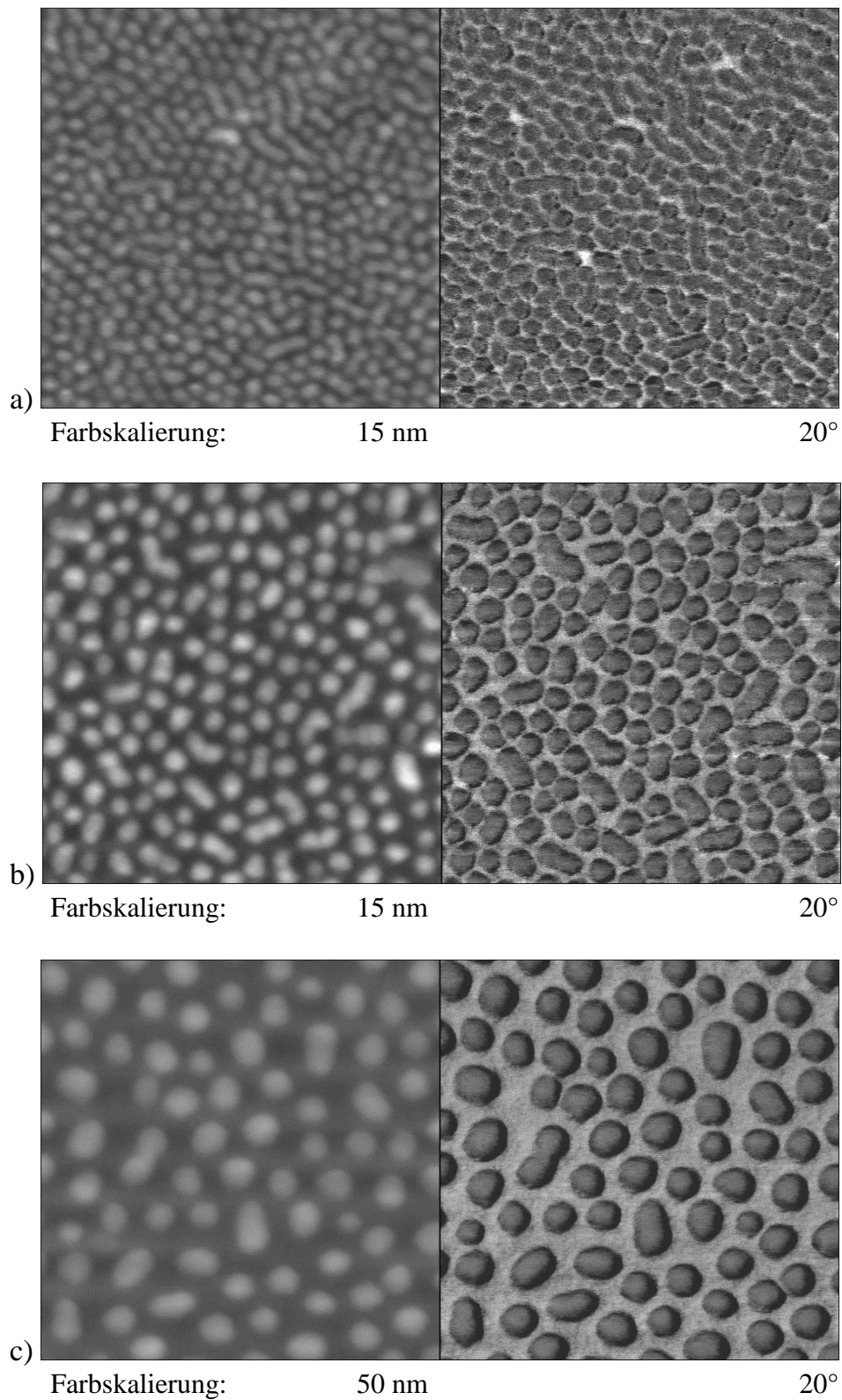
4.3.1 Filmmorphologie in Abhängigkeit der Blocklänge

Ein durch die Schleuderbeschichtung aus hochverdünnter Lösung hergestellter Diblockcopolymerfilm auf Substrat zeigt eine Mikrophasenseparation. Dieser Sachverhalt wurde von Nick et al. [7, 8] für das System P(S-b-MMA)-Diblockcopolymer aus Toluol-Lösung gefunden, und Schadoffsky [6] stellte fest, dass die Größen dieser Mikrophasen blocklängenspezifisch sind. Um die Gültigkeit dieser Aussage an P(S-b-MMA)-Diblockcopolymer verschiedener Blocklängen aus MEK-Lösung zu prüfen und die Form der Mikrophasen in Abhängigkeit der Blocklänge zu untersuchen, werden die Diblockcopolymere SM 19, SM 25, SM 43, SM 78, SM 120 verwendet, und aus deren MEK-Lösungen mit gleicher Konzentration werden auf Siliziumsubstrat die Filme schleudergegossen [*2,5 g/L MEK-Lösung; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet*]. Bei gleichen Beschichtungsparametern (Polymerkonzentration der Lösung und Rotationsgeschwindigkeit des Substrates) sollen ungefähr gleich dicke, gut benetzende Filme hergestellt werden.

Topographien und Phasenverschiebungsbilder der Polymerfilme sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Sie zeigen eine deutliche Blocklängeabhängigkeit. Um diese Abhängigkeit quantitativ zu ermitteln, werden Topographiebilder sowie Phasenverschiebungsbilder einer zweidimensionalen Fast-Fourier-Transform (2D-FFT) Analyse mit Hilfe der Programme *Modify / 2D Spectrum* und *Analyze / Power Spectral Density* in der Nanoscope Software, wie im Kapitel 4.1 erläutert, unterzogen. Die aus der 2D-FFT Analyse ermittelten lateralen Periodizitäten der schleuderbeschichteten Filme aus SM 19, SM 25, SM 43, SM 78 und SM 120 sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Diese Werte stimmen mit den berechneten Phasenkorrelationslängen des Volumenmaterials überein.

Die Größen (Höhe und Durchmesser) der Mikrophasen sind auch blocklängenabhängig. Die aus den Topographien mit Hilfe des Programms *Analyze / Roughness* ermittelten Rauigkeiten sowie die mit Hilfe des Programms *Analyze /*

Section ermittelten Höhen der PS-Domänen relativ zur mittleren Ebene der umgebenden PMMA-Matrix (Tabelle 4.2) werden mit geringer werdender Blocklängen kleiner.



(Abbildung 4.8)

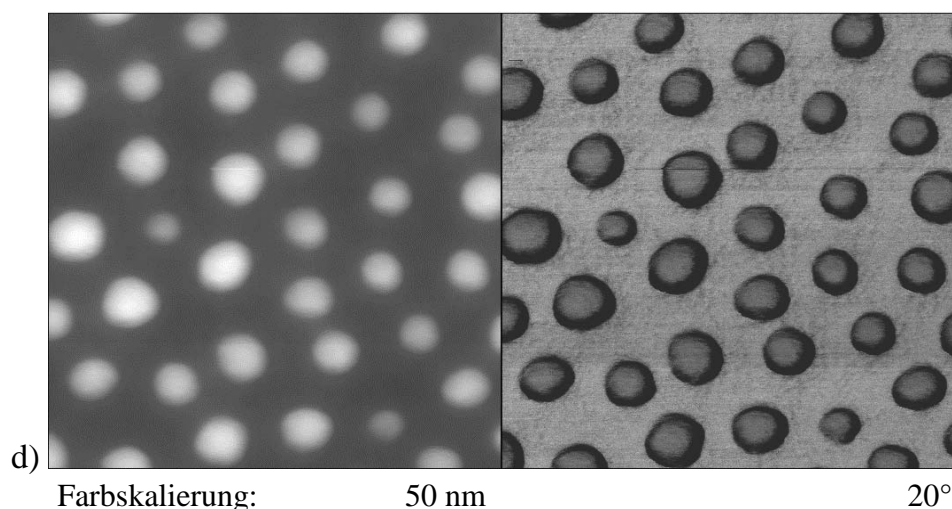


Abbildung 4.8. Topographie- (links) und Phasenverschiebungsbilder (rechts) der schleuderbeschichteten Filme: a) SM 19, b) SM 25, c) SM 78, d) SM 120, [2,5 g/L MEK-Lösung; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.] Bildgröße: 500 nm \times 500 nm;

Tabelle 4.2. Die berechneten nach Gleichung (3.2) Phasenkorrelationslängen (L) des Volumenmaterials, die aus der 2D-FFT Analyse ermittelten häufigsten lateralen Periodizitäten (P), die aus Topographien ermittelten Rauigkeiten (Ra), die Höhen (H) relativ zur mittleren Ebene der kontinuierlichen Matrix und die Durchmesser (D) der PS-Mikrodomänen der schleudergegossenen Filme aus SM 19, SM 25, SM 43, SM 78 und SM 120.

Polymer	L [nm]	P [nm]	Ra [nm] (0,5 μ m \times 0,5 μ m)	H [nm]	D [nm]
SM19	22	23	1,23	3-5	18-21
SM25	27	32	2,18	7-9	25-31
SM43	34-42	37	2,48	9-10	30-34
SM78	50-55	53	4,48	15-17	40-45
SM120	72-79	77	6,87	24-27	51-59

Der Durchmesser der Mikrophasen wird aus den Phasenverschiebungsbildern im Programm *Analyze / Section* ermittelt und auch in Tabelle 4.2 dargestellt. Bei der kleineren Blocklängen (SM 19, SM 25) sind die Durchmesser von den größeren PS-Mikrodomänen ungefähr so groß, wie die Mikrophasenperiodizität. In Abbildung 4.8

ist es deutlich zu sehen, dass in den Filmen aus SM 19 und SM 25 die Mikrophasen viel dichter gepackt sind, und eine Assoziation der Mikrodomänen mit Tendenz zur lamellaren Struktur ziemlich häufig ist. Um dieses Verhalten des Diblockcopolymers zu klären, wurde die Filmmorphologie des Films aus SM 25 in Abhängigkeit der Polymerkonzentration untersucht, und die Ergebnisse sind im Kapitel 4.3.2 beschrieben.

4.3.2 Filmmorphologie in Abhängigkeit der Polymerkonzentration

Um die Filmmorphologie in Abhängigkeit der Konzentration der Polymer-Lösung zu untersuchen, werden die hochverdünnten Lösungen aus SM 25 im MEK verschiedener Konzentrationen angesetzt und bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit des Siliziumsubstrats aufgetropft [*1,5 g/L, 2,5 g/L und 3,5 g/L MEK-Lösung; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet*]. Die Konzentration der Polymerlösung ist bei vorgegebener Schleuder-Abdampfgeschwindigkeit ein Beschichtungsparameter, der sehr stark die Dicke des Films und die Mikrophasengröße beeinflusst [52, 53]. In Abbildung 4.9 sind die Topographien und die Phasenverschiebungsbilder der Polymerfilme dargestellt. Die quantitative Auswertung der Bilder wird mit Hilfe der Nanoscope Software Programme durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3. Quantitative Auswertung der Filme aus SM 25 (Abb. 4.9.). Die Rauigkeiten (Ra) und die Höhen (H) der PS-Mikrodomänen wurden aus Topographien und die häufigsten Periodizitäten (P), die Durchmesser (D) der PS-Mikrodomänen und die Anzahl der PS-Mikrophasen pro μm^2 aus Phasenverschiebungsbildern ermittelt.

Konzentration [g/L]	P [nm]	Anzahl der PS- Mikrophasen [1/ μm^2]	Ra [nm]	H [nm]	D [nm]
1,5	33	610	1,70	6-7	23-27
2,5	32	565	2,18	7-9	25-31
3,5	33	520	3,33	10-12	28-33

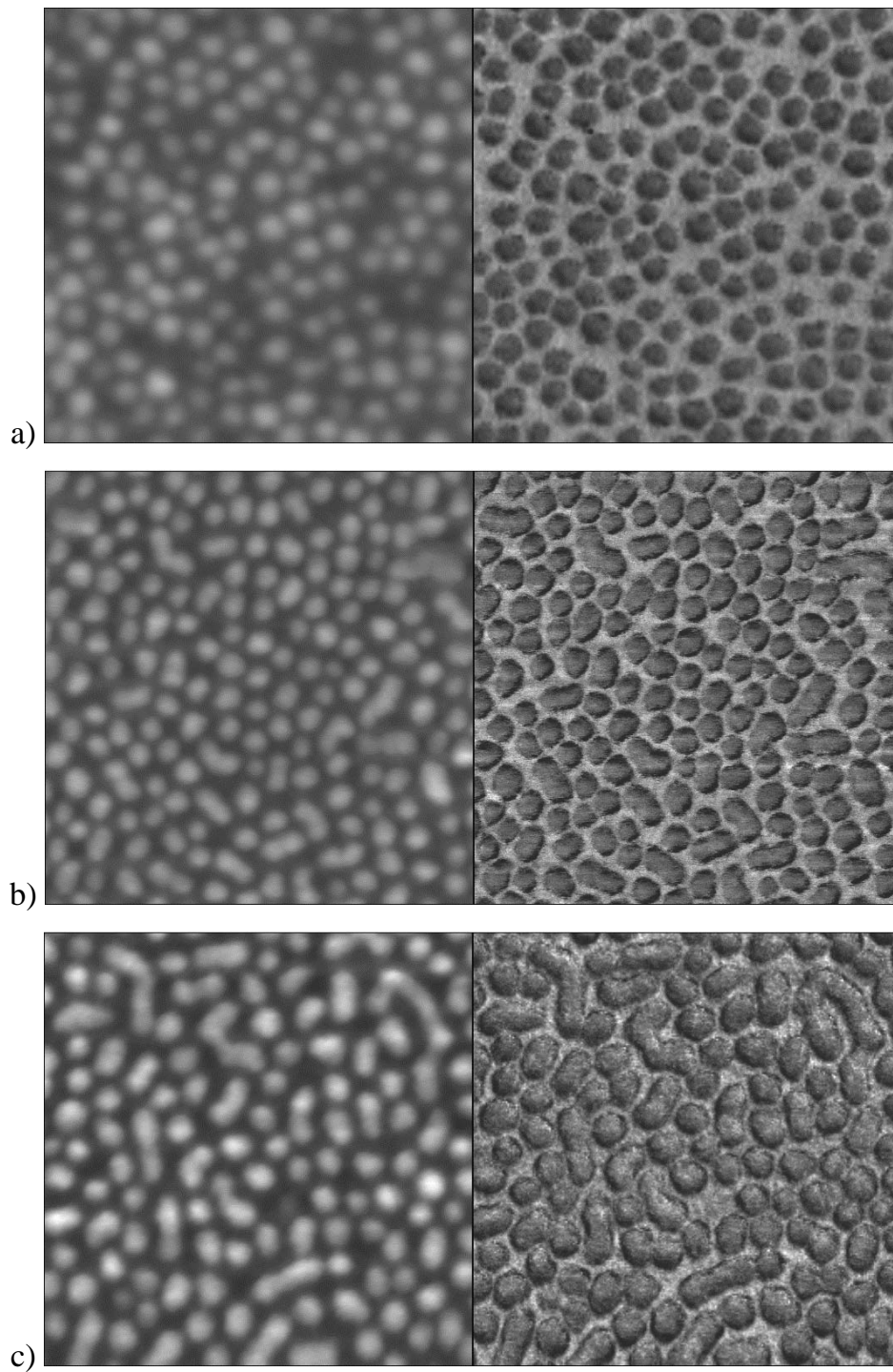


Abbildung 4.9. Topographie- (links) und Phasenverschiebungsbilder (rechts) der schleudergegossenen Filme aus SM 25 a) 1,5 g/L, b) 2,5 g/L, c) 3,5 g/L [MEK-Lösung; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.] Bildgröße: 500 nm \times 500 nm; Farbskalierung: Topographie 20 nm; Phasenverschiebung 20°.

Die häufigsten Periodizitäten wurden, wie in Kapitel 4.1 erläutert, aus den 2D-FFT Spektren der Phasenverschiebungsbilder ermittelt. Die Rauigkeiten wurden aus den Topographien mit Hilfe des Programms *Analyze / Roughness* ermittelt. Die Höhen der PS-Domänen wurden aus den Topographien und die Durchmesser aus den Phasenverschiebungsbildern im Programm *Analyze / Section* bestimmt.

Die Anzahl der PS-Mikrophasen (dunkel) pro μm^2 wurde ebenfalls aus den Phasenverschiebungsbildern mit Hilfe des Programms *Analyze / Particle Analysis* in der Nanoscope Software ermittelt. In diesem Programm wird ein Wasserscheidenalgorithmus verwendet, um die Grenzen der Partikel festzulegen. Schließlich werden die Partikel gezählt und können auch vermessen werden. Dieses Verfahren ist sehr gut für das System verwendbar, da die erhobenen PS-Mikrophasen in einer kontinuierlichen PMMA-Phase vorliegen und als Partikel angesehen werden können.

Aus Tabelle 4.3 wird es deutlich, dass die Periodizität sich nicht ändert, sie beträgt, wie bereits in Kapitel 4.3.1 gefunden, 32-33 nm. Die Anzahl der PS-Mikrophasen pro $1 \mu\text{m}^2$ wird mit erhöhter Konzentration der Polymerlösung kleiner, die Rauigkeit der Filmoberfläche und die Größe der Mikrophasen steigen dagegen. Die Zunahme der Mikrophasengröße ist auch in Abbildung 4.9 deutlich zu sehen. Außerdem steigt die Anzahl der Mikrodomänen, die eine „wurmartige“ Struktur haben. Die Bildung von solchen Strukturen tritt erst bei der Konzentration 2,5 g/L auf. Die Höhe der PS-Domänen beträgt dabei 7-9 nm, was in der Größenordnung der $L/4$ (6,8 nm) bzw. $P/4$ (8 nm) liegt. Höhe und Durchmesser der Mikrophasen sind die Freiheitsgraden, mit denen das System auf die Variation der Konzentration der Polymerlösung reagieren kann. Die laterale Periodizität der Mikrophasen wird dabei konstant behalten. Deswegen muss das System etwas unternehmen, falls der Durchmesser der einigen „runden“ PS-Domänen während der Schleuderbeschichtung den Wert der Mikrophasenperiodizität erreicht. In diesem Fall ist es wahrscheinlich energetisch günstiger für das System, die Mikrodomänen mit einem Durchmesser gleich L und einer Höhe gleich $L/4$ mit den anliegenden Domänen zusammen zu lagern und in Assoziate mit Tendenz zu lamellarer Struktur übergehen zu lassen, als die Mikrodomänen weiter in die Höhe wachsen zu lassen. Als Ergebnis wird die Anzahl der PS-Mikrodomänen pro μm^2 mit steigender Polymerkonzentration kleiner.

Die Konzentration der Lösung bzw. die Filmdicke, bei der die Bildung von dem Ansatz lamellarer Mikrophasen beginnt, ist blocklängenabhängig. Im Kapitel 4.3.1 wurden alle Filme bei gleichen Bedingungen hergestellt und sind ungefähr gleich dick (etwa 13 nm). Bei den Filmen aus SM 19 und SM 25 ist dieses Phänomen stärker ausgeprägt. Im Fall von Diblockcopolymer SM 120 ist das System bei dieser Filmdicke noch nicht gezwungen, die assoziierten Strukturen zu bilden, da die Durchmesser der PS-Mikrophasen noch nicht den Wert der Mikrophasenperiodizität erreicht haben.

4.3.3 Minimale erforderliche Filmdicke für die vollständige Benetzung des Substrats in Abhängigkeit der Filmmorphologie und Blocklänge

Auf die Variation der Konzentration der Lösung bzw. der Rotationsgeschwindigkeit des Substrats reagiert das System mit den Freiheitsgraden Filmdicke und Mikrophasengröße. Durch die Variation der Parameter wird die minimale erforderliche Filmdicke für die vollständige Benetzung des Substrates bestimmt. Schadoffsky [6] fand bei der Untersuchung der ultradünnen aus Toluol-Lösung schleudergegossenen Filme aus SM 120, dass eine vollständige Benetzung des Substrats von einer Konzentration 0,5 g/L an aufwärts und ab einer Rotationsgeschwindigkeit 10500 rpm abwärts stattfindet. Ab einer Konzentration von 0,25 g/L und kleiner kann kein geschlossener Film mehr gebildet werden.

Um die minimale erforderliche Filmdicke für die vollständige Benetzung des Substrates in Abhängigkeit der Filmmorphologie zu studieren, wird in dieser Arbeit untersucht, unter welchen Bedingungen ein geschlossener Film aus SM 120 in MEK-Lösung gebildet wird. Die hochverdünnten Lösungen verschiedener Konzentrationen werden angesetzt und bei zwei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten des Siliziumsubstrats aufgetropft *[0,1 g/L bis 3,5 g/L MEK-Lösung; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm und 11000rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.]* Dabei zeigt sich, dass eine vollständige Benetzung des Substrats

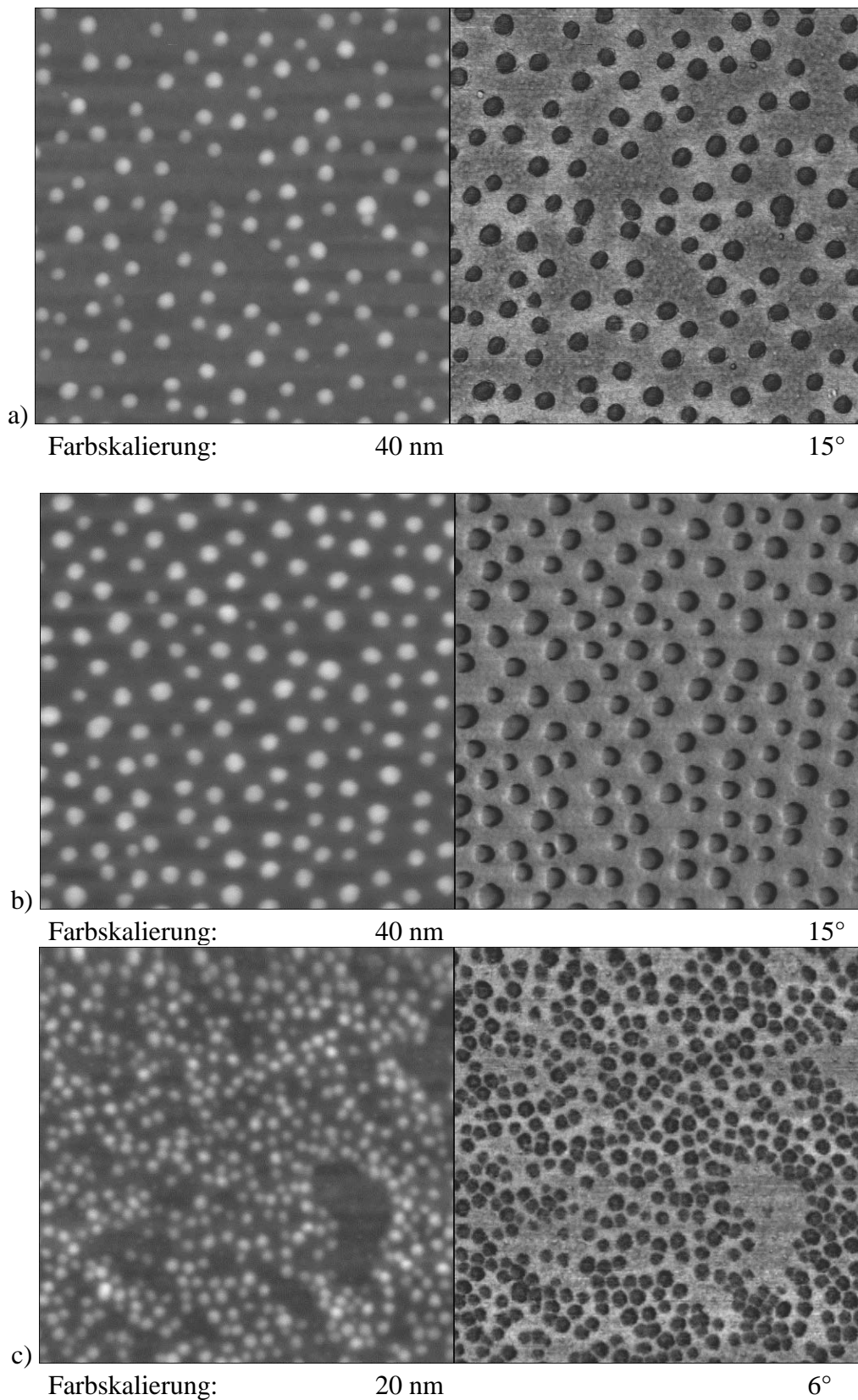
nur ab einer Konzentration 2,5 g/L an aufwärts und Rotationsgeschwindigkeit 11000 rpm und kleiner stattfindet.

Die minimale Filmdicke aus Toluol ist kleiner als die aus MEK. Als ein einfaches Modell für die Diskussion dieses Befundes werden die Löslichkeitsparameter der Polymerlösung herangezogen und als Einflussparameter für minimale Schichtdicke und den Be- Entnetzungsübergang interpretiert. Die Löslichkeitsparameter der MEK- und Toluol-Lösung und deren Einfluss auf die Filmmorphologie bzw. Mikrophasenstruktur wurden schon im Kapitel 4.1 diskutiert. Demnach wird der höhere Minimalwert der aus MEK erhaltenen benetzenden Schichten durch die kugelförmige Mikrophasengestalt der PS-Blöcke in MEK-Lösung beeinflusst. Während der Schleuderbeschichtung geht die kugelförmige Mikrophasengestalt nahezu gestaltstreu in den Glaszustand über und setzt deswegen die konformative Einschränkung der das Substrat benetzenden PMMA-Blöcke herauf.

Um die minimale erforderliche Filmdicke für die vollständige Benetzung des Substrates in Abhängigkeit der Blocklänge zu untersuchen, wurde neben der Konzentrationsreihe aus SM 120 die gleiche Konzentrationsreihe aus SM 25 angesetzt und bei zwei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten des Siliziumsubstrats aufgetropft *[0,1 g/L bis 3,5 g/L MEK-Lösung; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm und 11000rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet]*. In Abbildung 4.10 sind die Topographien und Phasenverschiebungsbilder der ungeschlossenen und dünnsten geschlossenen Filme aus SM 120 und SM 25 in der MEK-Lösung gezeigt.

Obwohl die Filme in Abbildung 4.10a und Abbildung 4.10c noch nicht vollständig geschlossen sind, zeigen die Bereichen, in den Substrat schon bedeckt ist, eine Mikrophasenseparation mit einer lateralen Periodizität in der Größenordnung der Phasenkorrelationslänge (L) des Volumenmaterials, welche, wie in Kapitel 4.3.1 erläutert, lediglich von der Blocklänge abhängig ist. Dieses Ergebnis zeigt den starken Einfluss dieses thermodynamischen Parameters auf die Phasenmorphologie ultradünner Blockcopolymerfilme.

Bei kleinerer Blocklänge (SM 25) war es möglich, einen geschlossenen Film bei einer niedrigeren Konzentration (1,5 g/L MEK-Lösung; Rotationsgeschwindigkeit 4500 rpm) zu erhalten als bei SM 120.



(Abbildung 4.10)

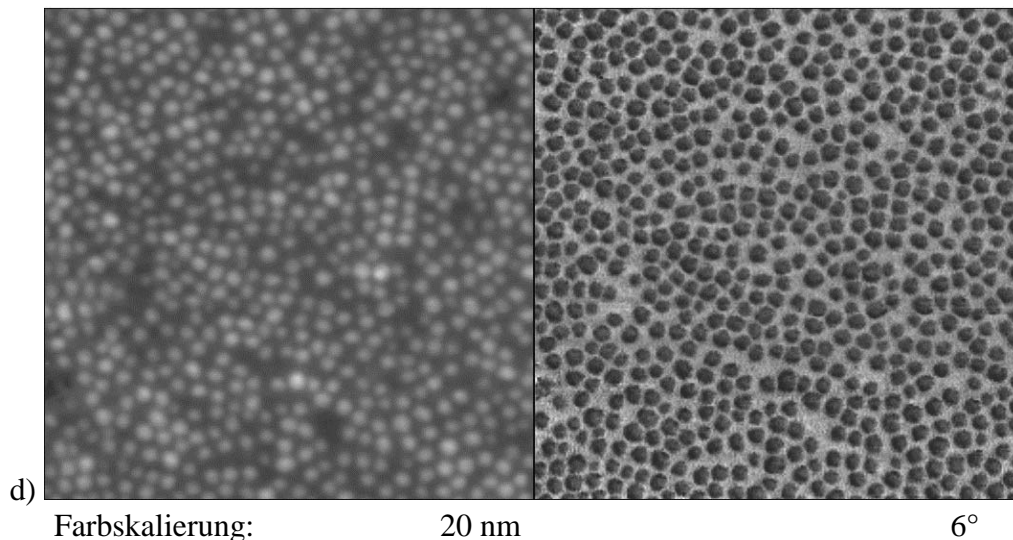


Abbildung 4.10. Topographie- (links) und Phasenverschiebungsbilder (rechts) der ungeschlossenen (a und c) und dünnsten geschlossenen (b und d) Filme aus SM 120 a) 1 g/L, 11000 rpm b) 2,5 g/L, 11000 rpm und SM 25 c) 1,5 g/L, 11000 rpm d) 1,5 g/L, 4500 rpm [MEK-Lösung; Auftropfmenge: 5 μ L; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet.] Bildgröße: 1 μ m \times 1 μ m.

Für die Abschätzung der Blockanzahl in einer PS-Mikrophase der dünnsten vollständig geschlossenen Filme aus SM 25 und SM 120 in der MEK-Lösung wurde das Volumen einer gemittelten PS-Mikrophase berechnet. Für diese Berechnung wurde die PS-Mikrodomäne in zwei Teile (ein Teil über der PMMA-Matrix, und ein Teil in der PMMA/PS Grenzschicht) unterteilt. Für beide Teile wurde angenommen, dass sie Form einer Halbellipse mit einer Längsachse gleich Mikrophasendurchmesser, und einer Querachse gleich Mikrophasenhöhe für oberes Teil und gleich PMMA-Schichtdicke für unteres Teil haben. Die mittleren Höhen der PS-Domänen relativ zur mittleren Ebene der PMMA-Phase werden aus den Topographien und die Durchmesser der PS-Domänen aus den Phasenverschiebungsbildern im Programm *Analyze / Section* bestimmt und sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Es wird angenommen, dass die PS-Domänen die konstante Dichte des Volumenmaterials eines PS-Homopolymers von $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$ haben. Aus der berechneten Masse einer mittleren PS-Mikrophase (Tabelle 4.4) und der Masse M des einzelnen PS-Segments ($M = M_m / N_A$, M_m – die Mollmasse des PS, $M_m = 104 \text{ g/mol}$; N_A – Avogadro-Konstante, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) wird die Zahl der Segmente in einer PS-Mikrophase erhalten. Mit der Zahl der Segmente pro PS-Block

(Polymerisationsgrad) kann die Anzahl der PS-Blöcke pro eine Mikrodomäne berechnet werden. Als Ergebnis wird erhalten, dass in ein Volumen der gemittelten PS-Mikrophase der dünnsten geschlossenen Filme aus SM 25 und SM 120 knapp 72 bzw. 162 PS-Ketten mit entsprechendem Molekulargewicht passen.

Tabelle 4.4. Quantitative Auswertung der dünnsten vollständig geschlossenen Filme aus SM 25 [1,5 g/L MEK-Lösung, Rotationsgeschwindigkeit 4500 rpm] und aus SM 120 [2,5 g/L MEK-Lösung, Rotationsgeschwindigkeit 11000 rpm] für die Berechnung der Blockanzahl in einer PS-Mikrodomäne.

	Polymer	
	SM 25	SM 120
Durchmesser einer PS-Mikrodomäne [nm]	26	50
Höhe einer PS-Mikrodomäne [nm]	6	21
PMMA-Schichtdicke [nm]	~2	~4
Volumen einer PS-Mikrodomäne [nm ³]	2832	32725
Masse einer PS-Mikrodomäne [g]	$2,97 \cdot 10^{-18}$	$3,44 \cdot 10^{-17}$
Zahl der Segmente in einer PS-Mikrodomäne	17218	198966
Polymerisationsgrad des PS-Blocks	240	1231
Zahl der PS-Blöcke in einer PS-Mikrodomäne	72	162

Das mittlere Volumen der PS-Mikrodomäne in der dünnsten vollständig geschlossenen SM 25- und SM 120-Schicht wird mit dem Volumen einer PS-Kette mit einem Molekulargewicht 25 bzw. 128 kg/mol im Theta-Zustand verglichen. Der Gyrationsradius einer PS-Kette mit entsprechendem Molekulargewicht wird dem Polymerhandbook [74] entnommen und beträgt 4,5 nm (SM 25) und 10,3 nm (SM 120). Das Volumen einer Kugel mit diesem Radius beträgt 382 nm³ bzw. 4577 nm³. Der Vergleich des Volumens einer PS-Kette im Theta-Zustand mit dem Volumen der PS-Mikrophase zeigt, dass für die vollständige Benetzung des Silizium-Substrats aus der MEK-Lösung das mittlere Volumen der PS-Mikrophase unabhängig von der Mollmasse etwa 7 mal größer sein muss als das Volumen einer PS-Kette im Theta-Zustand, was etwa 4,5 mal größer ist als der entsprechende wert der PMMA-Mikrophase im ultradünnen Film aus der Toluol-Lösung.

4.4 Thermodynamischer Gleichgewichtszustand der ultradünnen schleuderbeschichteten Diblockcopolymerfilme

4.4.1 Oberflächenmorphologie der Filme aus Toluol- und MEK-Lösungen nach dem Tempern

Der morphologische Zustand der in den Kapiteln 4.1 bis 4.3 untersuchten, schleudergegossenen Proben ist ein gehemmter Nichtgleichgewichtszustand, der stark durch die Eigenschaft des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst ist. Die morphologische Domänenstruktur des gehemmten Nichtgleichgewichtszustands lässt sich mittels der Löslichkeitsparameter charakterisieren. Die Frage nach dem Gleichgewichtszustand der schleudergegossenen Filme lässt sich wegen der langen Relaxationszeiten bei 25°C nicht beantworten. Es gelingt aber im Bereich oberhalb der Einfriertemperatur T_g dem morphologischen Gleichgewichtszustand sehr nahe zu kommen und zu bestätigen, dass die gehemmten Nichtgleichgewichtszustände der aus verschiedenen Lösungsmitteln schleudergegossenen Filme zu dem gleichen Bezugszustand relaxieren falls die mittlere Filmdicke und die Blockcopolymerparameter identisch sind.

Um den thermodynamischen Gleichgewichtszustand der ultradünnen P(S-*b*-MMA)-Filme zu untersuchen, werden die aus Toluol- und MEK-Lösungen schleudergegossenen Filme (aus Kapitel 4.1) gemeinsam bei 150°C für 48 h bei Normaldruck getempert, wobei die Proben thermisch gleich behandelt werden. Danach werden sie aus dem Ofen genommen und nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Rasterkraftmikroskop gemessen. Während der 48 h des Temperns ändert sich die Filmmorphologie stark. Nach weiterem Tempern bei 150°C (bis zu 7 Tage) können kaum weiteren Veränderungen der Filme beobachtet werden. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass schon nach 48 h bei 150°C ein Gleichgewichtszustand der Filmmorphologie erreicht wird und die morphologische Identität der Proben überprüft werden kann.

Abbildung 4.11 zeigt Topographien und Phasenverschiebungsbilder der beiden Filme nach der Temperaturbehandlung. Es ist deutlich zu sehen, dass die aus Toluol- und MEK-Lösungen schleudergegossenen, zunächst morphologisch stark unterschiedlichen Filme nach dem Tempern sehr ähnliche morphologische Struktur haben, wodurch der Sachverhalt erkennbar wird, dass der Gleichgewichtszustand der ultradünnen Diblockcopolymerfilme nicht von dem für den Vorgang der Schleuderbeschichtung verwendeten Lösungsmittel, d.h. von der ursprünglichen Morphologie des Films im Nichtgleichgewichtszustand nach der Schleuderbeschichtung, abhängt.

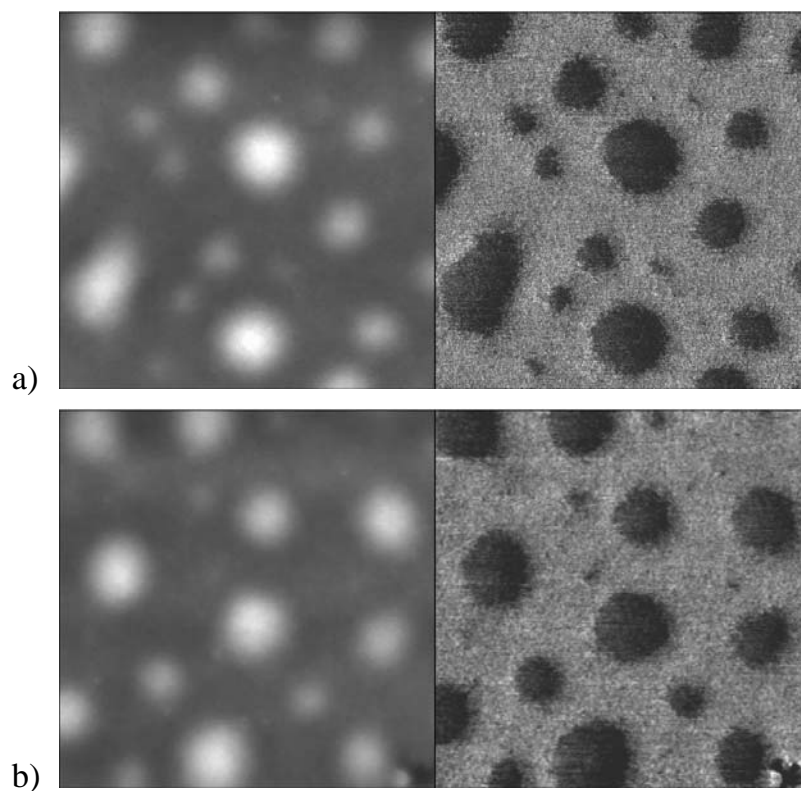


Abbildung 4.11. Topographien (links) und Phasenverschiebungsbilder (rechts) der ultradünnen schleuderbeschichteten SM 120-Filme aus a) Toluol- und b) MEK-Lösung [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] nach der Temperaturbehandlung bei 150°C für 48 h. Bildgröße: 2 μ m \times 2 μ m; Farbskalierung: Topographie 30 nm; Phasenverschiebung 8°.

Die Abbildungsbedingungen im Tapping Mode™ sind bei allen Messungen in dieser Arbeit so weit wie möglich konstant gehalten, und (wie im Kapitel 4.2 erläutert) im

Phasenverschiebungsbild wird die PMMA-Mikrophase so kontrastiert, dass sie heller erscheint als die PS-Mikrophase.

Das Tempern der ultradünnen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilme führt zur Umordnung der Filmmorphologie hin zu Schichten aus PMMA in der Substratnähe und domänenartig angeordneten PS-Blöcken an der Oberfläche. Bei gegebenen Bedingungen der Filmherstellung [*SM 120; Silizium-Substrat, Polymerkonzentration der Lösung 2,5 g/L, Rotationsgeschwindigkeit des Substrats 4500 rpm*], d.h. bei einer Filmdicke kleiner als $L/2$, bilden PS-Blöcke inselförmige Mikrophasengebiete, die auf der geschlossenen PMMA-Schicht liegen.

Die ursprünglich kontinuierliche PS-Mikrophase, beobachtet nach der Schleuderbeschichtung aus Toluol, ist ebenso wie die linsenförmig vereinzelt PS-Mikrophasen in der kontinuierlichen PMMA-Mikrophase, beobachtet nach Schleuderbeschichtung aus MEK, zu nahezu ununterscheidbarer Topographie getempert. Und zwar haben sich große inselförmige PS-Domänen während des Temporns gebildet, die hinsichtlich einer möglichen Koaleszenz dieser Domänen möglicherweise in unterschiedlichen Stufen der Koaleszenz vorliegen aber folgende einheitlichen Eigenschaften zeigen. Die erhabenen, fast kreisförmig umrandeten PS-Inseln haben eine mittlere Höhe von etwa 16 nm relativ zur umgebenden PMMA-Matrix, wobei die maximale relative Höhe 18,5 nm beträgt, d.h. gleich dem Wert $L/4$ ist, wo L eine Phasenkorrelationslänge des Volumenmaterials ist (L vom Polymer SM 120 ist 72-79 nm (aus Tabelle 4.2)). Der Durchmesser der Inseln ist im Bereich von 150 bis 450 nm und die Periodizität ist etwa $500 \div 650$ nm. Unter Inbetrachtung des Verhältnisses zwischen der Höhe und der Fläche der PS-Insel, kann jede einzelne Insel näherungsweise als lokale koplanare Schichtung einer PS-Domäne auf der PMMA-Mikrophase angesehen werden.

4.4.2 PS/PMMA-Grenzschichtmorphologie nach der Temperaturbehandlung

Das selektive Auflösen der PS-Blockkomponente durch die Behandlung im selektiven Lösungsmittel Cyclohexan gibt die Möglichkeit, eine dreidimensionale Information über die Morphologie der ultradünnen SM 120-Filme nach der Temperaturbehandlung (aus Kapitel 4.4.1) zu erhalten, und die morphologische Struktur der PS/PMMA-Grenzschicht in diesen Filmen zu untersuchen.

In Abbildung 4.12 sind die dreidimensionalen Ansichten der Topographien des getemperten Films aus Toluol-Lösung (aus Kapitel 4.4.1) vor und nach der Immersion bei 30°C im Cyclohexan für 30 min dargestellt.

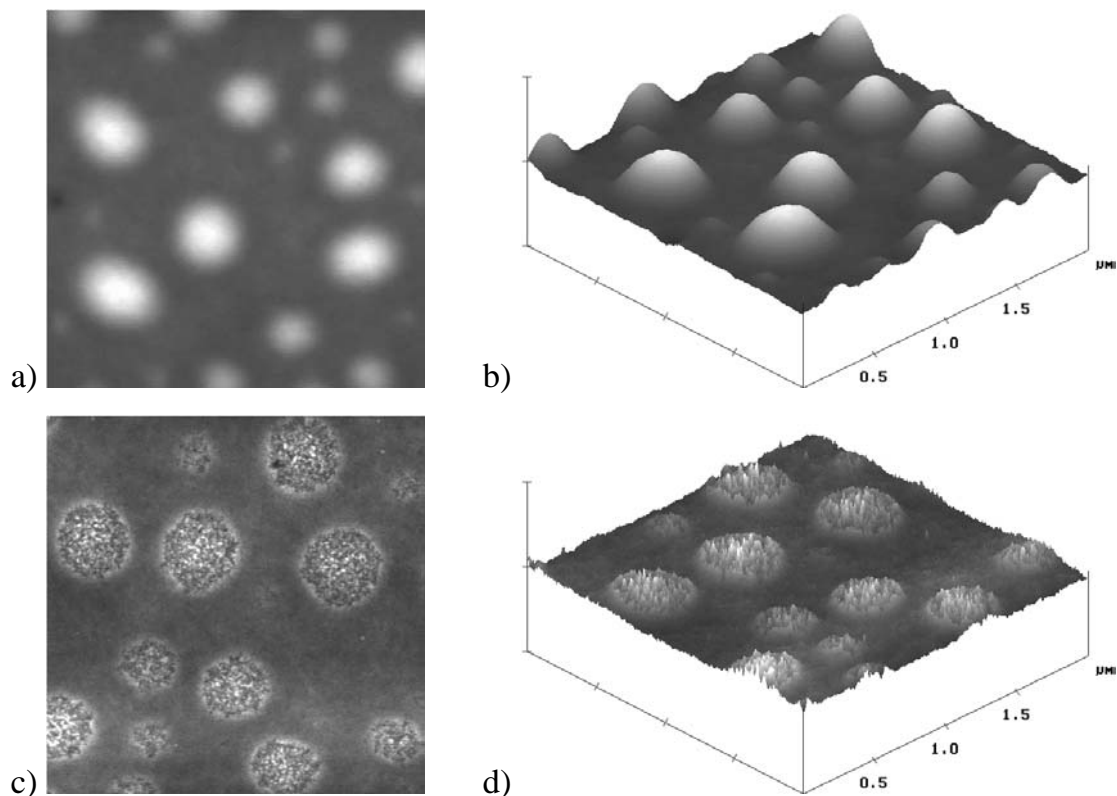


Abbildung 4.12. Topographien (a und c) und ihre dreidimensionalen Ansichten (b und d) des ultradünnen schleuderbeschichteten SM 120-Filme aus Toluol-Lösung [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 µL; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] a) und b) gleich nach der Temperaturbehandlung bei 150°C für 48 h (wie in Abb. 4.11a), c) und d) nach zusätzlicher Immersion im Cyclohexan bei 30°C für 30 min. Bildgröße: 2 µm × 2 µm; Farbskalierung: Topographie: a) 30 nm, c) 15 nm; 3-D Ansicht: b) und d) 40 nm.

Es war nicht möglich mit dem Rasterkraftmikroskop die gleiche Stelle auf der Probe zu finden und aufzunehmen. Aber mehrere Aufnahmen wurden im Bereich etwa 1 mm \times 1 mm in der Mitte der Probe gemacht, und die beobachteten Strukturen der Filmmorphologie sehen auf allen Bildern in gutes Näherung identisch aus.

Abbildung 4.12 zeigt deutlich, dass die Filmmorphologie während der Behandlung im Cyclohexan stark verändert wurde. Die erhabenen PS-Inseln sind verschwunden. PMMA-Mikrophase ist unbeeinflusst vom Cyclohexan auf dem Substrat geblieben.

In Abbildung 4.13 wird das Profil einer PS-Domäne vor der Cyclohexan-Behandlung mit dem Profil eines von den kreisförmigen Bereichen, die nach dem Abbau des PS an der Stelle von PS-Domänen geblieben sind, verglichen. Die PS/PMMA-Grenzschicht hat eine unregelmäßige Struktur (Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13) mit einer Rauigkeit von etwa 2 nm. Der maximale Höhenunterschied innerhalb des Grenzschichtbereiches ist 5-6 nm.

Die geschlossene PMMA-Schicht scheint unter den PS-Domänen dicker zu sein. Die Tendenz der PS-Mikrophasen, die großen PS-Aggregate zu bilden, zwingt die chemisch gebundenen PMMA-Ketten mitzukommen und beeinflusst dabei das Dickenprofil der PMMA-Schicht.

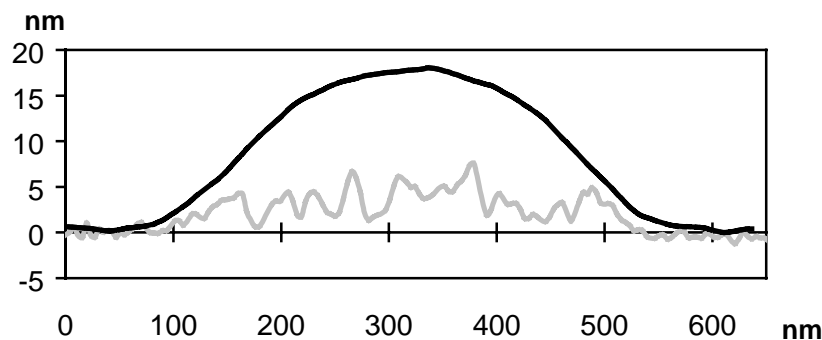


Abbildung 4.13. Das Profil des bei 150°C 48 h getemperten Films vor der Cyclohexan-Behandlung (schwarze Linie) und nach der Immersion im Cyclohexan für 30 min bei 30°C (graue Linie). Nullpunkt der Ordinate ist mittlere Höhe der kontinuierlichen PMMA-Mikrophase.

4.4.3 Einfluss der Blocklänge auf Filmmorphologie nach Temperaturbehandlung

Für die Untersuchung der Gleichgewichtsmorphologie der ultradünnen P(S-b-MMA)-Filme in Abhängigkeit der Blocklänge werden die Proben aus Kapitel 4.3.1 aus Diblockcopolymeren verschiedener Molekulargewichten (SM 19, SM 25, SM 43, SM 78, SM 120) verwendet. Die Proben werden bei gleichen Beschichtungsparameter [*Polymerkonzentration der Lösung 2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Silizium-Substrates: 4500 rpm*] hergestellt, um ungefähr gleiche Dicke der Filme zu erhalten und den Einfluss der Filmdicke auf die Morphologie im Gleichgewichtszustand auszuschließen.

Im Kapitel 4.4.1 wurde erläutert, dass der nach dem Tempern resultierende Gleichgewichtszustand unabhängig von dem für die Filmherstellung verwendeten Lösungsmittel ist. Aus diesem Grund werden die weiteren Untersuchungen am Beispiel der schleudergegossenen Filme aus MEK-Lösung durchgeführt.

Alle Filme werden bei 150°C für 48 h bei Normaldruck getempert, aus dem Ofen genommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und im Rasterkraftmikroskop gemessen. In Abbildung 4.14 sind die Topographien und Phasenverschiebungsbilder der Filme aus SM 19, SM 25, SM 78 und SM 120 nach der Temperaturbehandlung dargestellt. Die Morphologie des Films aus SM 43 sieht ähnlich der des Films aus SM 25 aus. Die ermittelten quantitativen Divergenzen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Abbildung 4.14 zeigt, dass trotz der ungefähr gleichen Dicke die Filme aus Diblockcopolymeren verschiedener Molekulargewichten sehr unterschiedliche Morphologie nach der Temperaturbehandlung aufweisen.

Der Film aus SM 19 zeigt eine ebene Topographie und keinen Kontrast im Phasenverschiebungsbild. Im Kapitel 3.1 wurde berechnet, dass für SM 19 bei 150°C $\chi_N > 10,495$ ist. Es liegt also bei dieser Temperatur vollständige Entmischung (SSL) vor. Das bedeutet, dass die einsehbare Morphologie des SM 19-Films kein ungeordneter Zustand ist, sondern eine Mikrophasenseparation mit der Anreicherung einer Mikrophase an der Oberfläche.

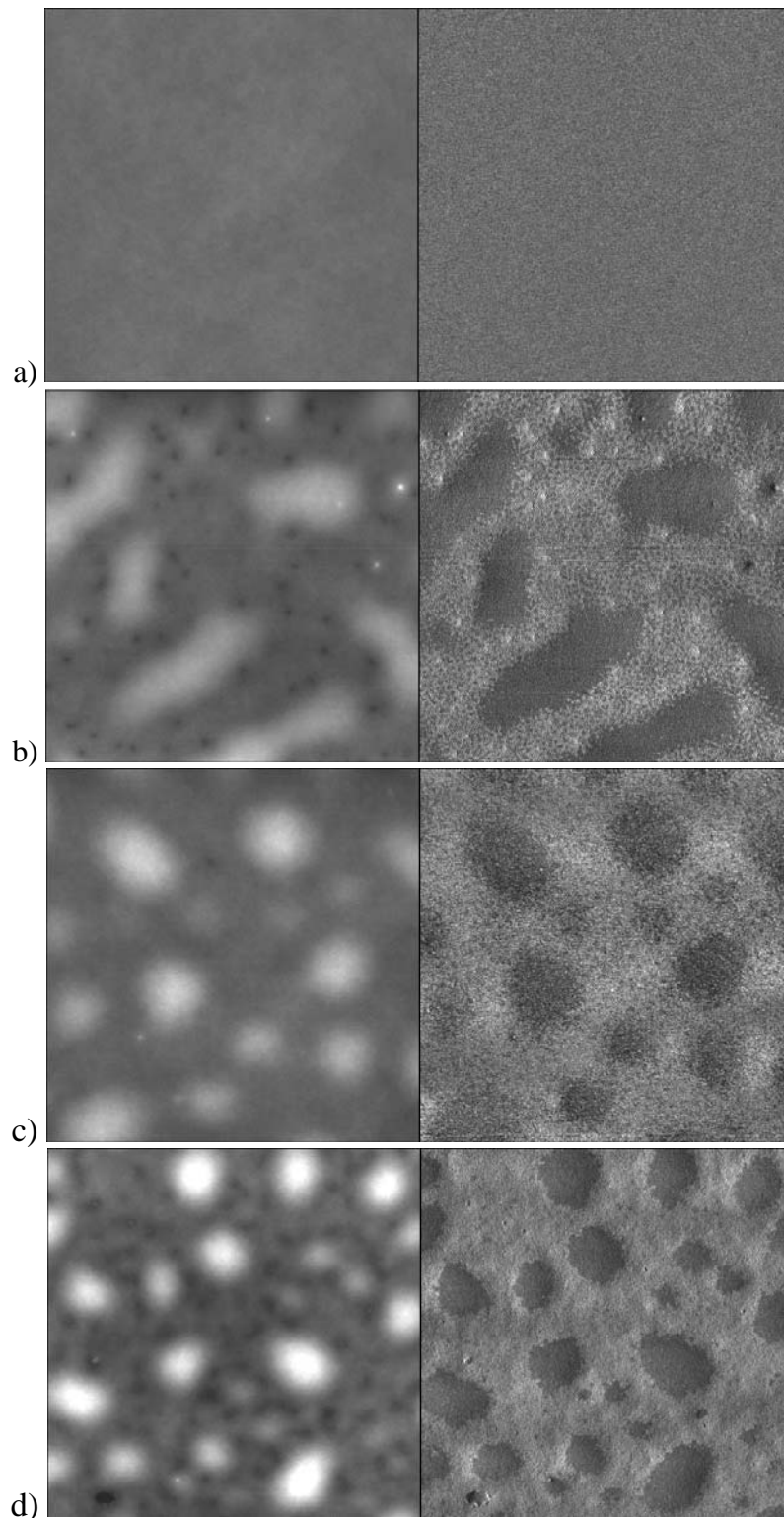


Abbildung 4.14. Topographien (links) und Phasenverschiebungsbilder (rechts) der ultradünnen schleuderbeschichteten Filme aus MEK-Lösung nach der Temperaturbehandlung bei 150°C für 48 h a) SM 19, b) SM 25, c) SM 78, d) SM 120 [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet]. Bildgröße: 2 μ m \times 2 μ m; Farbskalierung: Topographie 30 nm; Phasenverschiebung 15°.

Die erwartete Filmdicke ist etwa 13 nm, d.h. für SM 19 ungefähr gleich dem Wert $L/2$ (L – Phasenkorrelationslänge im Volumenmaterial). Die Untersuchungen am gleichen System [37, 38] zeigten, dass das P(S-b-MMA)-Diblockcopolymer am Silizium-Substrat bei einer Filmdicke $L/2$ im Gleichgewichtszustand eine koplanare lamellare Schichtung bildet mit der PMMA-Mikrophase in der Substratnähe und der PS-Mikrophase an der Oberfläche. Diese Ergebnisse stimmen mit der beobachteten Morphologie des SM 19-Films überein.

Für die Filme aus SM 25, SM 43, SM 78 und SM 120 ist die Filmdicke kleiner als $L/2$, sie zeigen dabei die großen erhabenen PS-Inseln, die auf PMMA-Schicht liegen (Abbildung 4.14). Bei dem Vergleich der Topographien der Filme fällt es auf den ersten Blick auf, dass je kürzer die Blocklänge ist, desto flacher und großflächiger sind die PS-Domänen. Um diese Blocklängeabhängigkeit quantitativ zu beschreiben, werden die Höhen der PS-Inseln relativ zur mittleren Ebene der PMMA-Schicht mit Hilfe des Programms *Analyze / Section* in der Nanoscope Software, die Rauigkeiten der Topographien mit Hilfe des Programms *Analyze / Roughness* und PS-Anteil an der Oberfläche (d.h. der auf die Oberfläche als Ebene projizierte Anteil) aus den Phasenverschiebungsbildern mit einer Kombination der Programme *Analyze / Grain Size* und *Analyze / Bearing* ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Für die Ermittlung des PS-Anteils an der Oberfläche werden zunächst im Programm *Analyze / Grain Size* die Grenzen zwischen den Mikrophasen festgelegt, indem eine Ebene in das Bild gelegt wird, die alle tieferen (dunkleren) Bildelemente abschneidet. Im Programm *Analyze / Bearing* kann dann ermittelt werden, wie viel Prozent des Bildes oberhalb der im *Grain Size* gefundenen Grenze liegen. Dieser Anteil entspricht der helleren PMMA-Phase. Bei dieser Auswertung muss beachtet werden, dass im *Grain Size* der Wert der Grenzebene vom niedrigsten Wert des Bildes gemessen wird. Im *Bearing* werden dagegen Tiefen angegeben, also die Abstände vom höchsten Wert des Bildes.

Aus Tabelle 4.5 wird deutlich, dass sowohl die Rauigkeiten als auch die Höhen der PS-Inseln mit größer werdenden Blocklängen der Polymere steigen, der PS-Anteil an der Oberfläche dagegen kleiner wird. Es fällt auf, dass die Werte der Höhen der PS-Inseln mit den Werten $L/4$ vergleichbar sind.

Tabelle 4.5. Die berechneten Phasenkorrelationslängen L des Volumenmaterials (aus Tabelle 4.2), die aus Topographien ermittelten mittleren und maximalen Höhen der PS-Inseln relativ zur mittleren Ebene der PMMA-Schicht, Rauigkeiten der Topographien und PS-Anteil an der Oberfläche der schleudergegossenen Filme aus Diblockcopolymeren verschiedener Blocklänge nach der Temperaturbehandlung.

Polymer	L [nm]	$L/4$ [nm]	mittlere Höhe der PS-Inseln [nm]	maximale Höhe der PS- Inseln [nm]	Rauigkeit [nm] ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)	PS-Anteil (dunkel) [%]
SM 19	22	5,5	- ^a	- ^a	0,30	(100)
SM 25	27	6,8	6,7	7,7	1,33	52
SM 43	34-42	8,5-10,5	10,5	11,6	1,98	47
SM 78	50-55	12,5-13,8	12,0	13,6	2,09	42
SM 120	72-79	18-19,8	15,7	18,5	3,10	30

^a auf der glatten Filmoberfläche sind keine PS-Inseln zu sehen.

Aufgrund dieser Beobachtungen wird folgendes Modell für die Beschreibung der Gleichgewichtssituation der symmetrischen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilme auf dem Silizium-Substrat bei einer Filmdicke d kleiner als $L/2$ vorgeschlagen. Die morphologische Gleichgewichtssituation ist durch die Phasenkorrelationslänge L charakterisiert. Im Ergebnis zeigt sich, dass bei $d < L/2$ größere PS-Domänen, die auf der geschlossenen PMMA-Schicht liegen, stabil sind. Die Höhe von PS-Domänen nimmt mit der Filmdicke zu, wird aber nicht größer als $L/4$. Bei weiterer Zunahme der Filmdicke werden die PS-Domäne nach dem Tempern großflächiger, bis sie bei der Filmdicke $L/2$ in einen geschlossenen, zusammenhängenden Film übergehen und eine glatte Oberfläche ohne Phasenverschiebungskontrast in der rasterkraftmikroskopischen Aufnahme zeigen.

In Abbildung 4.15 ist die schematische Darstellung der Gleichgewichtsmorphologien für symmetrische P(S-b-MMA)-Diblockcopolymere in ultradünner ($d \leq L/2$) Filme auf Siliziumsubstrat gezeigt.

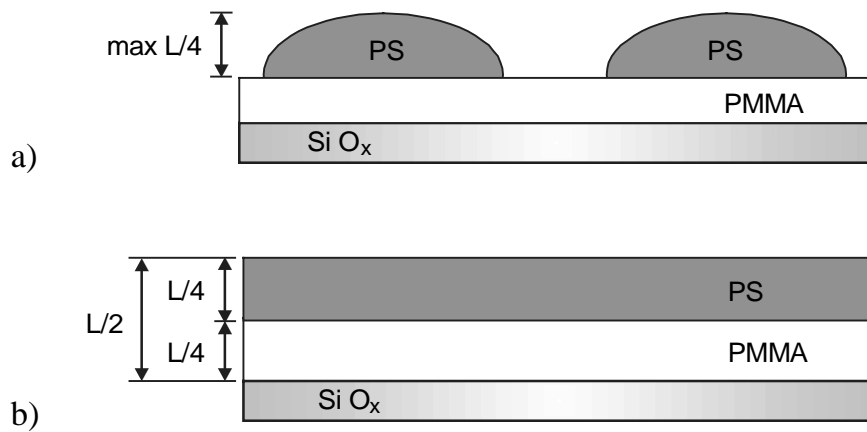


Abbildung 4.15. Schematische Darstellung der Gleichgewichtsmorphologien für symmetrische P(S-b-MMA)-Diblockcopolymere in ultradünnen Filme mit einer Filmdicke d auf Siliziumsubstrat: a) $d < L/2$; b) $d \approx L/2$.

4.5 Morphologische Relaxationsvorgänge in den ultradünnen schleuderbeschichteten Diblockcopolymerfilmen

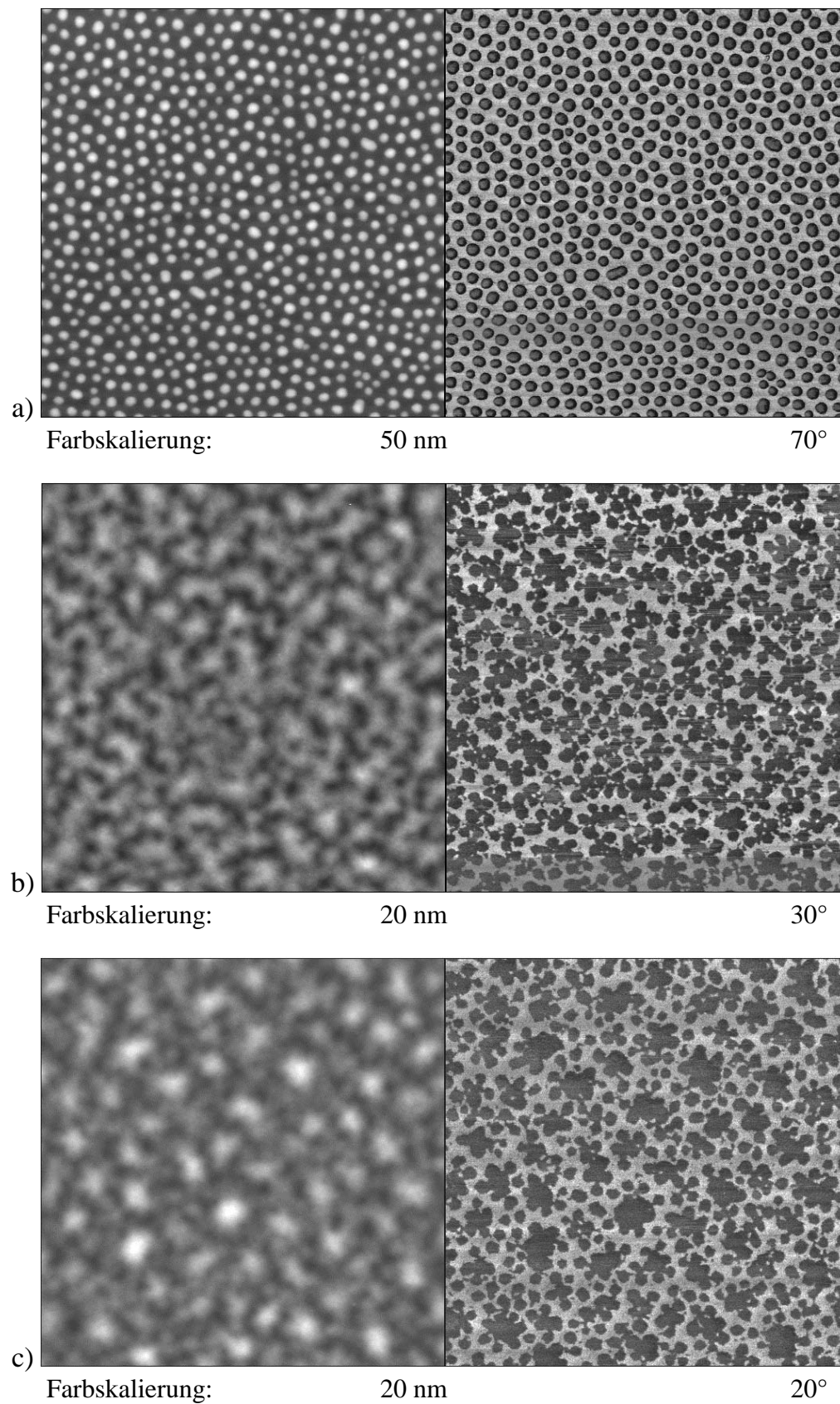
4.5.1 Isothermes Tempern der Filme aus MEK- und Toluol-Lösungen

Die schleuderbeschichteten Filme aus Toluol- und aus MEK-Lösungen, die unterschiedliche morphologische Mikrodomänenstruktur haben, relaxieren während der Temperaturbehandlung oberhalb der Einfriertemperatur (wie im Kapitel 4.4.1 erläutert) zum nahezu ununterscheidbaren Bezugszustand. Durch das Tempern vergessen die Filme ihre Vorgeschichte. Die ursprünglich kontinuierliche PS-Mikrophase im Film aus Toluol und die vereinzelt PS-Mikrophasen im Film aus MEK bilden während des Temperns die großen inselförmigen PS-Domänen. Die Koaleszenz dieser Domänen wird hier als Funktion der Temperzeit untersucht.

Die Filme aus beiden Lösungen werden bei Normaldruck oberhalb der Einfriertemperatur eine bestimmte Zeit getempert, aus dem Ofen genommen und nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Rasterkraftmikroskop gemessen, dann wieder getempert usw.

In Abbildung 4.16 sind die Topographien und die Phasenverschiebungsbilder des Films aus MEK-Lösung [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] im unbehandelten Zustand nach der Schleuderbeschichtung (a) und nach der Temperaturbehandlung bei 150°C für verschiedene Zeit (b – e) dargestellt.

Schon während der ersten Stunde bei 150°C ändert sich die Morphologie des Films sehr stark. PS-Mikrophasen setzen sich in Bewegung und aggregieren mit benachbarten PS-Mikrophasen. Die dabei entstehenden PS-Aggregate, die nach den ersten Stunden des Temperns nur aus 3 bis 6 ursprünglichen PS-Mikrodomänen bestehen, 'wandern' beim weiteren Tempern entlang der Oberfläche mit Tendenz zur weiteren Koaleszenz mit anderen PS-Aggregaten.



(Abbildung 4.16)

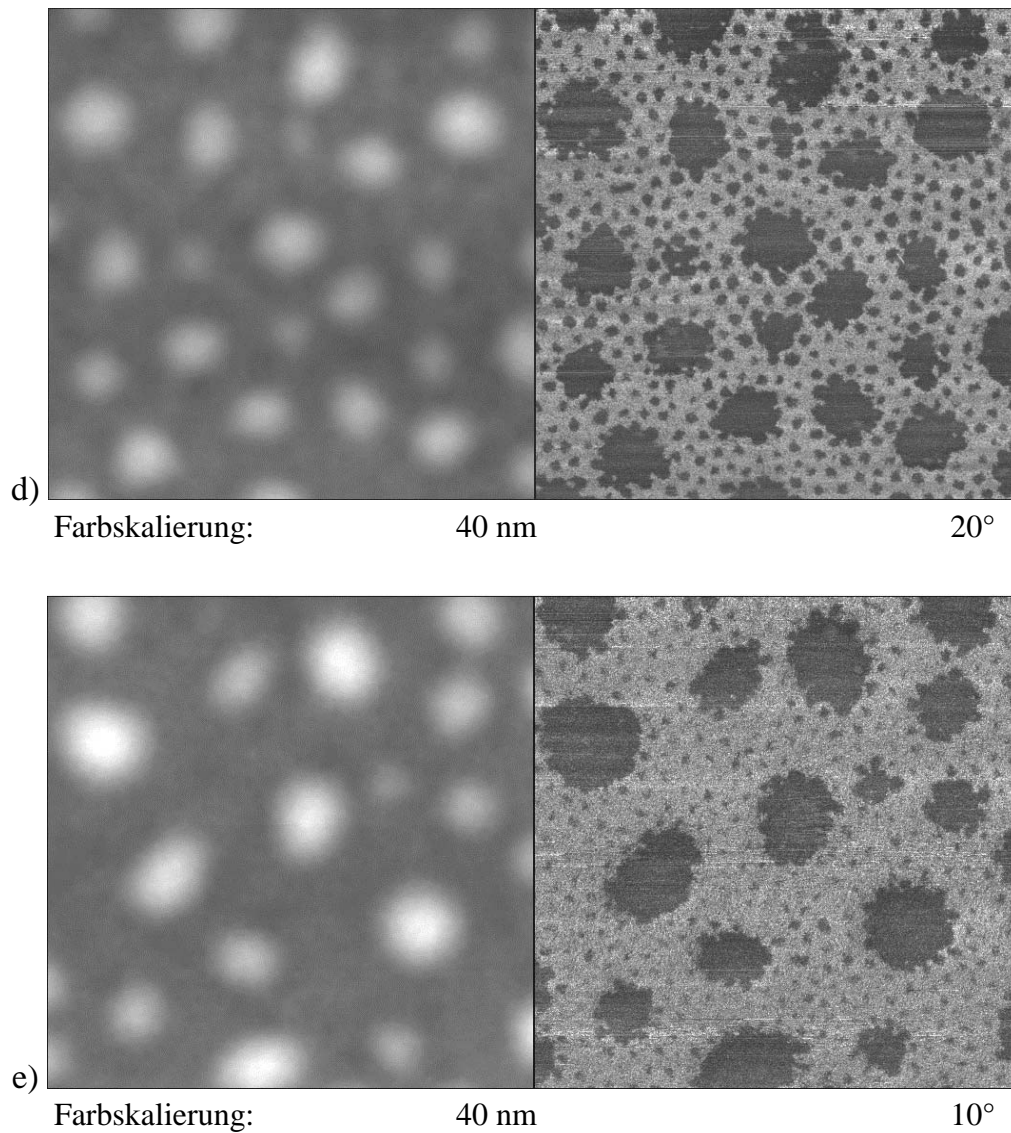


Abbildung 4.16. Topographien (links) und Phasenverschiebungsbilder (rechts) des ultradünnen SM 120-Films aus MEK-Lösung [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] a) nach der Schleuderbeschichtung und nach der Temperaturbehandlung bei 150°C für b) 1 h, c) 8 h, d) 35 h, e) 72 h. Bildgröße: 2 μ m \times 2 μ m.

Die Ergebnisse quantitativer Auswertung der Bilder sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Die Rauigkeiten, die mittleren Höhen der PS-Domänen relativ zur mittleren Ebene der PMMA-Schicht, die Anzahl der erhabenen PS-Domänen und die aus der 2D-FFT Analyse ermittelten häufigsten lateralen Periodizitäten werden aus den Topographien ermittelt, die PS-Anteile an der Oberfläche werden aus den

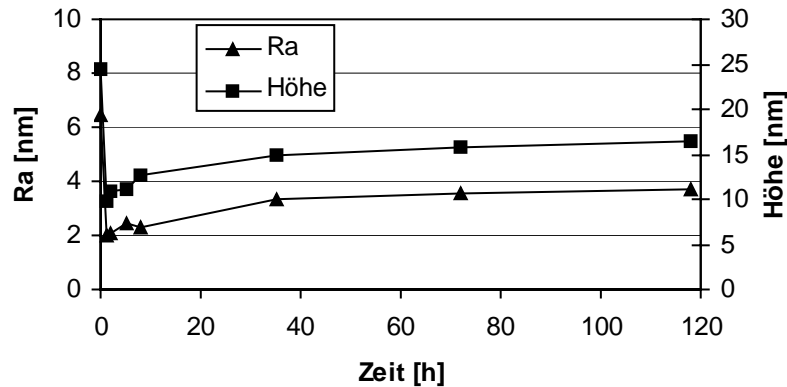
Phasenverschiebungsbildern ermittelt. Die aus der 2D-FFT Analyse der Topographien ermittelten häufigsten lateralen Periodizitäten geben die Information über die Abstände zwischen erhabenen PS-Domänen.

Tabelle 4.6. Die aus den Topographien ermittelten Rauigkeiten, die mittleren Höhen der PS-Domänen relativ zur mittleren Ebene der PMMA-Schicht, die Anzahl der PS-Domänen, die aus der 2D-FFT Analyse der Topographien ermittelten häufigsten lateralen Periodizitäten (P), die aus den Phasenverschiebungsbildern ermittelten PS-Anteile an der Oberfläche des schleudergegossenen SM 120-Films aus MEK-Lösung nach verschiedener Zeit des Temperns bei 150°C.

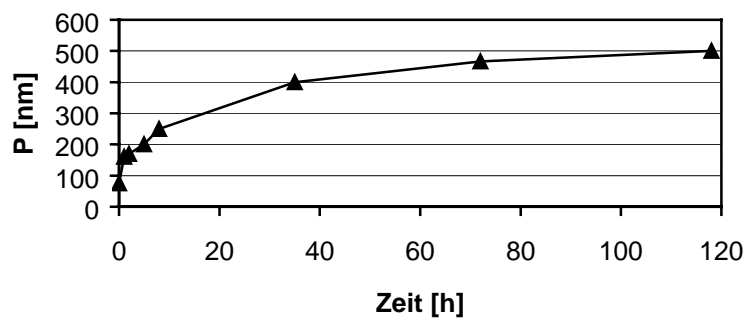
Temperzeit [h]	Rauhigkeit [nm] (5 μm \times 5 μm)	mittlere Höhe der PS-Domänen [nm]	PS-Anteil (dunkel) [%]	Anzahl der PS-Domänen [1/ μm^2]	P [nm]
0	6,432	24,5	47	158	75
1	2,022	9,8	60	37	160
2	2,076	10,9	58	25	170
5	2,425	11,1	53	21	200
8	2,285	12,6	54	15	250
35	3,326	14,9	42	5,5	400
72	3,553	15,8	40	4	465
118	3,724	16,5	41	3,5	500

In Abbildung 4.17 sind zur Veranschaulichung die Rauigkeit und die mittlere Höhe der PS-Domänen (a), die häufigste laterale Periodizität (b) und die Anzahl der PS-Domänen pro μm^2 (c) gegen die Temperzeit aufgetragen. Die Rauigkeit und Höhe der PS-Domänen sinken stark während der ersten Stunde. Beim weiteren Tempern steigen sie, so wie die Abstände zwischen den erhabenen PS-Domänen (die laterale Periodizität). Die Anzahl der PS-Domänen und der PS-Anteil an der Oberfläche (Tabelle 4.6) werden bei dem Tempern dagegen kleiner. Dabei scheinen sich alle Kurven asymptotisch einem Grenzwert anzunähern. Der Film relaxiert bei der Temperaturbehandlung zu einem Zustand, bei dem die großen inselförmigen PS-Domänen stabil sind und ihre Form und Größe beim weiteren Tempern behalten. Dieser Zustand ist dem Bezugszustand der ultradünnen bei gleichen Bedingungen

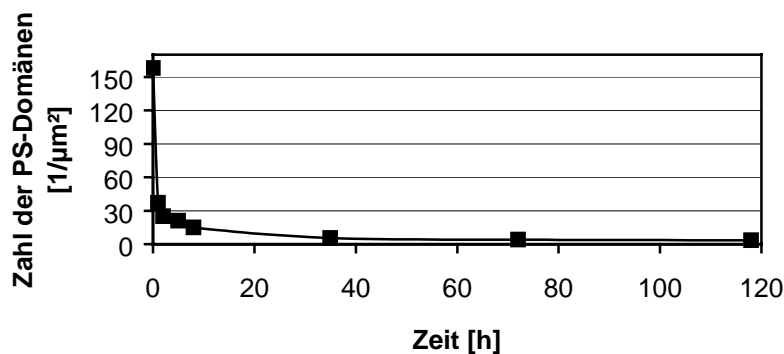
(Konzentration der Lösung und Rotationsgeschwindigkeit des Substrates) schleuderbeschichteten SM 120-Filme nach der Temperaturbehandlung, der in Abbildung 4.11 dargestellt ist, sehr ähnlich.



a)



b)



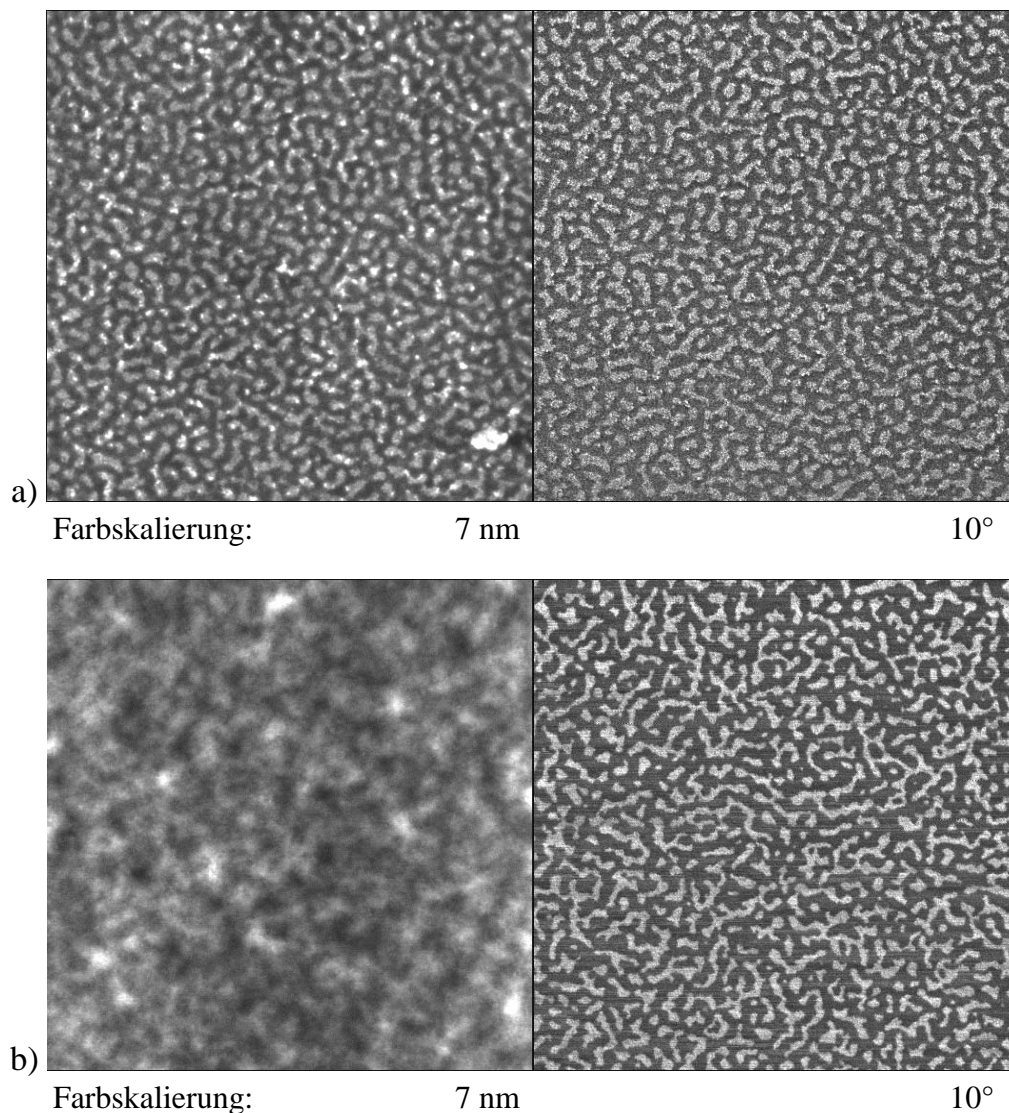
c)

Abbildung 4.17. Graphische Auftragung a) der Rauigkeit (Ra) und der mittleren Höhe der PS-Domänen, b) der häufigsten lateralen Periodizität (P) und c) der Zahl der erhobenen PS-Domänen gegen die Temperzeit (aus Tabelle 4.6).

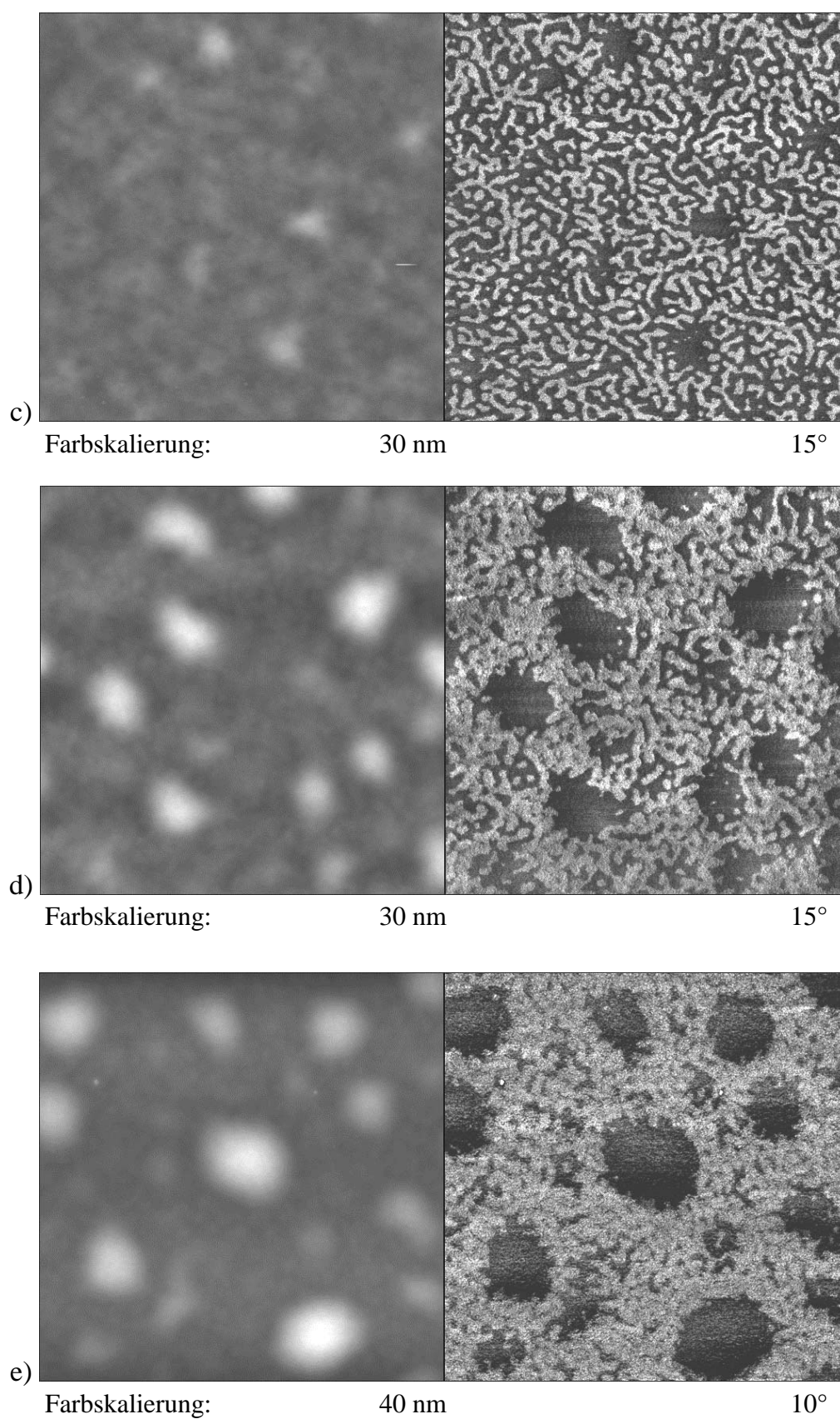
Um den Relaxationsvorgang des Films aus Toluol-Lösung zu untersuchen und den Weg zum gleichen Bezugzustand zu verfolgen, wird der Film [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] bei 160°C getempert, und die Bildung der inselförmigen PS-

Domänen wird als Funktion der Temperzeit untersucht. In Abbildung 4.18 sind die Topographien und die Phasenverschiebungsbilder des Films aus Toluol-Lösung im unbehandelten Zustand nach der Schleuderbeschichtung (a) und nach verschiedener Zeit der Temperaturbehandlung bei 160°C (b – f) dargestellt. Die Morphologie des unbehandelten Films (Abbildung 4.18a) ist aus erhabenen PMMA-Mikrophasen in kontinuierlicher PS-Matrix aufgebaut.

Nach 1 h des Temperns können keine großen Veränderungen im Phasenverschiebungsbild beobachtet werden (die AFM-Aufnahmen der Topographie sind hier nicht dargestellt). Der Vergleich der Rauigkeiten der Topographien (in Tabelle 4.7) zeigt aber, dass der Relaxationsvorgang schon angefangen hat. Die Filmoberfläche wird glätter, weil die PS-Domänen nach oben und die ursprünglich erhabenen PMMA-Mikrodomänen nach unten zum Substrat wandern.



(Abbildung 4.18)



(Abbildung 4.18)

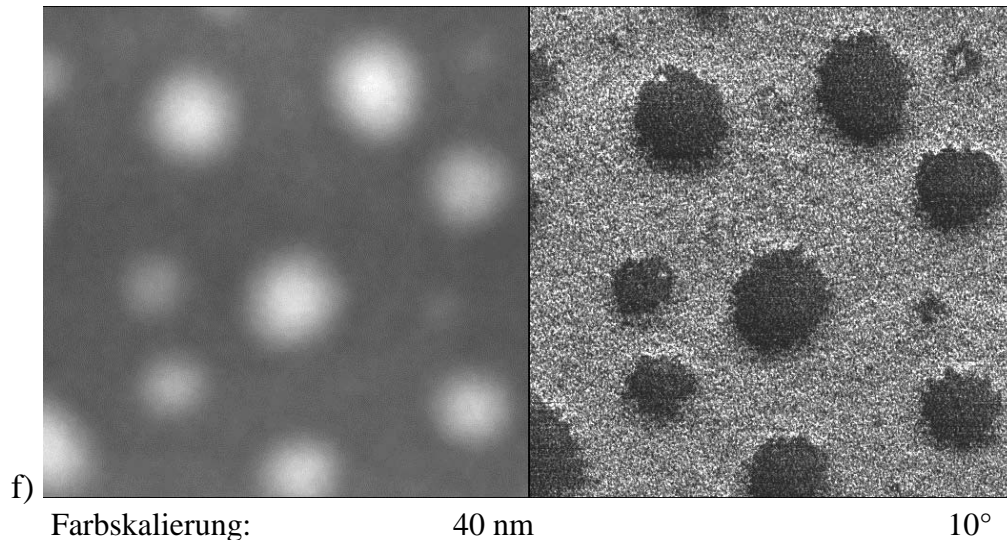


Abbildung 4.18. Topographien (links) und Phasenverschiebungsbilder (rechts) des ultradünnen SM 120-Films aus Toluol-Lösung [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] a) nach der Schleuderbeschichtung und nach der Temperaturbehandlung bei 160°C für b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h, e) 24 h, f) 58 h. Bildgröße: 2 μ m \times 2 μ m.

Für die quantitative Beschreibung der Filmmorphologie wird die Reihe von Parametern ermittelt, die in Tabelle 4.7 gegenübergestellt.

Die negative Werte der mittleren Höhen der PS-Domänen vor dem Tempern und nach 1 h bei 160°C in Tabelle 4.7 bedeuten, dass die mittlere Ebene der PS-Mikrophase tiefer liegt als die mittlere Ebene der PMMA-Mikrophase. Nach 2 h bei 160°C liegen die PS-Domänen schon höher als die PMMA-Mikrophasen, was auch deutlich in Abbildung 4.18b zu sehen ist.

Der PS-Anteil an der Oberfläche und die Periodizität der Mikrophasen bleiben die ersten zwei Stunden konstant, weil die Wanderung der Mikrophasen in der normalen zum Substrat Richtung geht.

Beim weiteren Tempern wandern die PS-Domänen entlang der Oberfläche. Nach 4 h des Temperns (in Abbildung 4.18c) sind die einzelnen PS-Agglomerate auf der Filmoberfläche gut zu erkennen, die durch die Assoziation der PS-Mikrodomänen entstanden sind und die Ansätze der künftigen großen PS-Inseln sind. Die Rauigkeit der Filmoberfläche, die mittlere Höhe der PS-Domänen relativ zur mittleren Ebene der PMMA-Mikrophase und die laterale Periodizität steigen mit steigender Temperatur,

der PS-Anteil an der Oberfläche wird dagegen kleine, und alle Werte nähren sich asymptotisch dem Grenzwert an (die graphische Auftragung ist hier nicht dargestellt), so wie es beim Film aus MEK-Lösung beobachtet wurde. Nach der letzten Stufe des Temperns erreicht der Film den stabilen Zustand, der von dem im Kapitel 4.4.1 beschriebenen Bezugszustand ununterscheinbar ist.

Tabelle 4.7. Die aus den Topographien ermittelten Rauigkeiten, die mittleren Höhen der PS-Domänen relativ zur mittleren Ebene der PMMA-Mikrophase, die aus der 2D-FFT Analyse der Topographien ermittelten häufigsten lateralen Periodizitäten (P), die aus den Phasenverschiebungsbildern ermittelten PS-Anteile an der Oberfläche des schleudergegossenen SM 120-Films aus Toluol-Lösung nach verschiedener Zeit des Temperns bei 160°C.

Temperzeit [h]	Rauigkeit [nm] (2 μm \times 2 μm)	mittlere Höhe der PS-Domänen [nm]	PS-Anteil (dunkel) [%]	P [nm]
0	0,97	-3,3	60	76
1	0,604	-2,4	61	77
2	0,746	3,8	60	76
4	1,14	9,8	57	400
6	2,15	15	46	525
12	2,62	16,9	42	594
24	2,804	17,5	41	670
58	3,251	16,7	40	673

4.5.2 Tempern mittels Temperaturprogramms

Das Tempern des Diblockcopolymerfilms mittels Temperaturprogramms in einer Kombination mit der Rasterkraftmikroskopie gibt die Möglichkeit, die Mobilitätstemperatur der Polymerblöcke abzuschätzen. Der ultradünne schleuderbeschichtete P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilm aus MEK-Lösung [*SM 120*; 2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] wird der folgenden Temperaturbehandlung unterzogen: in 10°C Schritten, startend mit 60°C bis einschließlich 190°C, wird die Probe für mindestens 48 h bei Normaldruck getempert. Die Probe wird aus dem Ofen genommen und nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Rasterkraftmikroskop gemessen.

In Abbildung 4.19 ist die Rauigkeit der Filmoberfläche gegen die Temperatur aufgetragen. Die Rauigkeit gegen 50°C ist die Rauigkeit des unbehandelten, 4 h bei 50°C getrockneten Films.

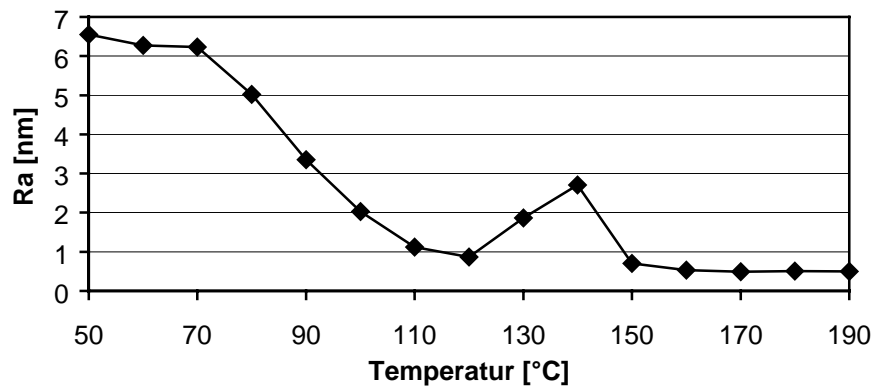
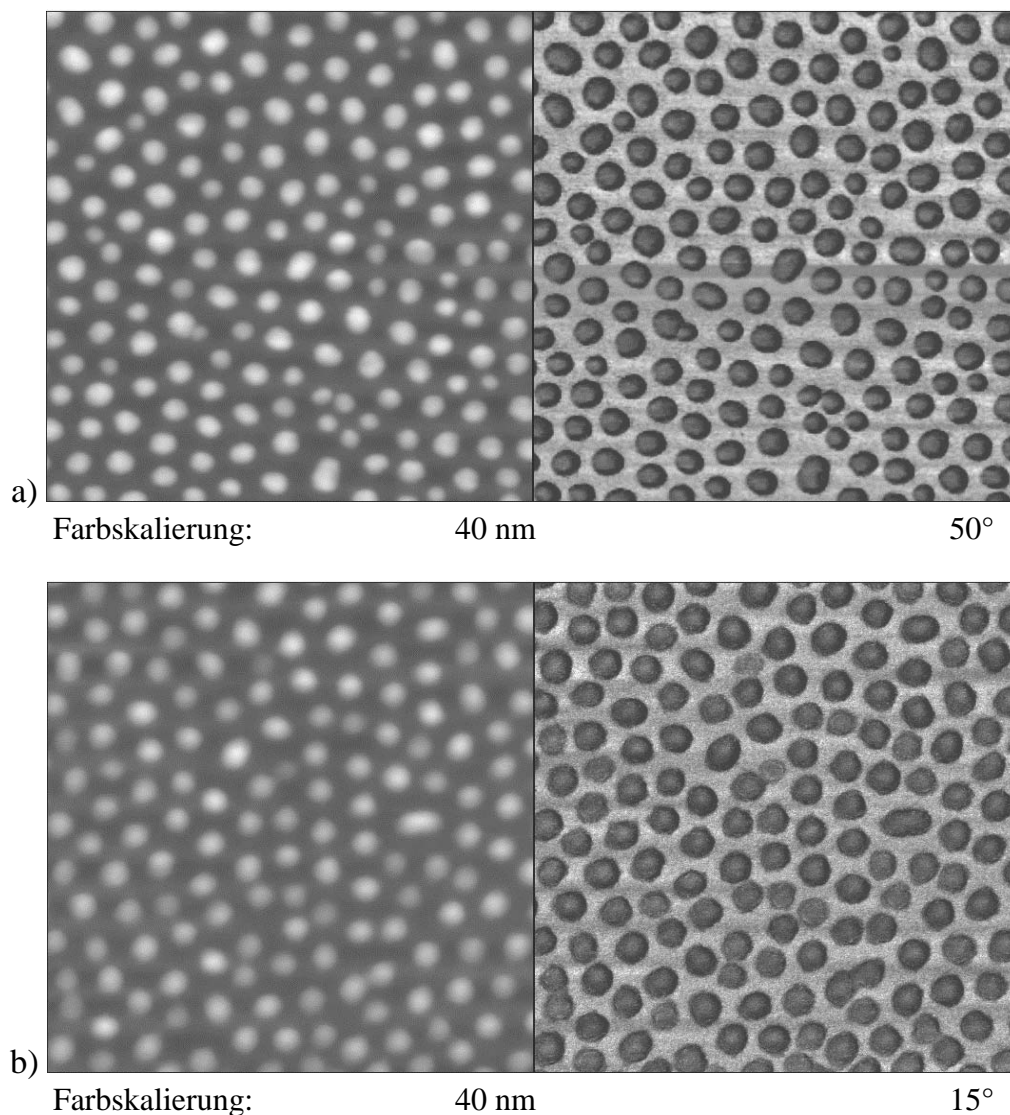


Abbildung 4.19. Graphische Auftragung der Rauigkeit (Ra) der Filmoberfläche gegen Temperatur.

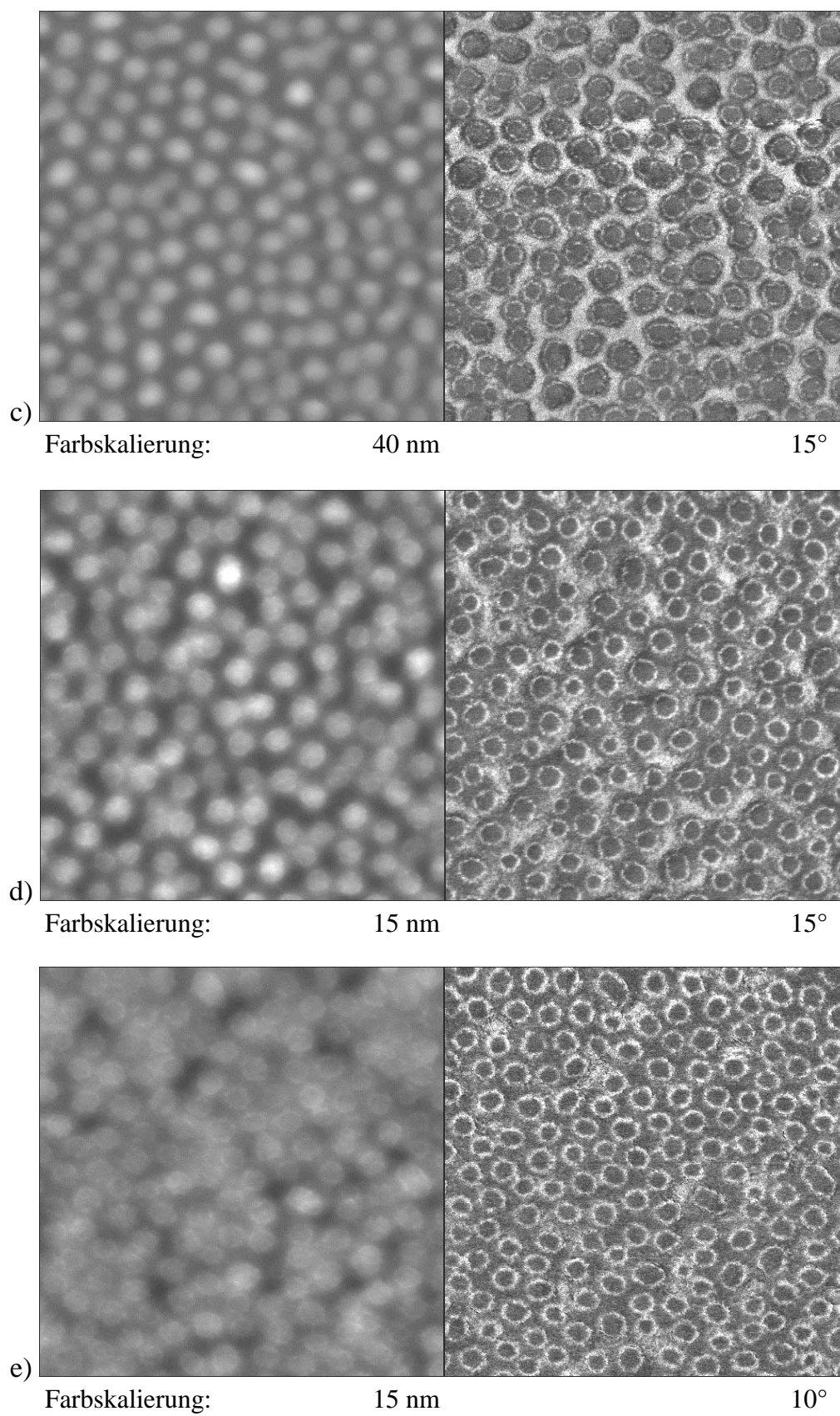
Abbildung 4.20 zeigt die Topographien und die Phasenverschiebungsbilder des Films im unbehandelten Zustand nach der Schleuderbeschichtung (a) und nach dem Tempern bei Temperaturen von 80°C bis 160°C (b-j). Die Topographien und die Phasenverschiebungsbilder des Films nach 60°C und 70°C unterscheiden sich nicht von den im unbehandelten Zustand, und die nach 170°C, 180°C und 190°C unterscheiden sich nicht von den nach 160°C. Bei Betrachtung der Topographien muss

die Änderung der Farbskalierung, die für die bessere Darstellung der morphologischen Struktur notwendig ist, beachtet werden.

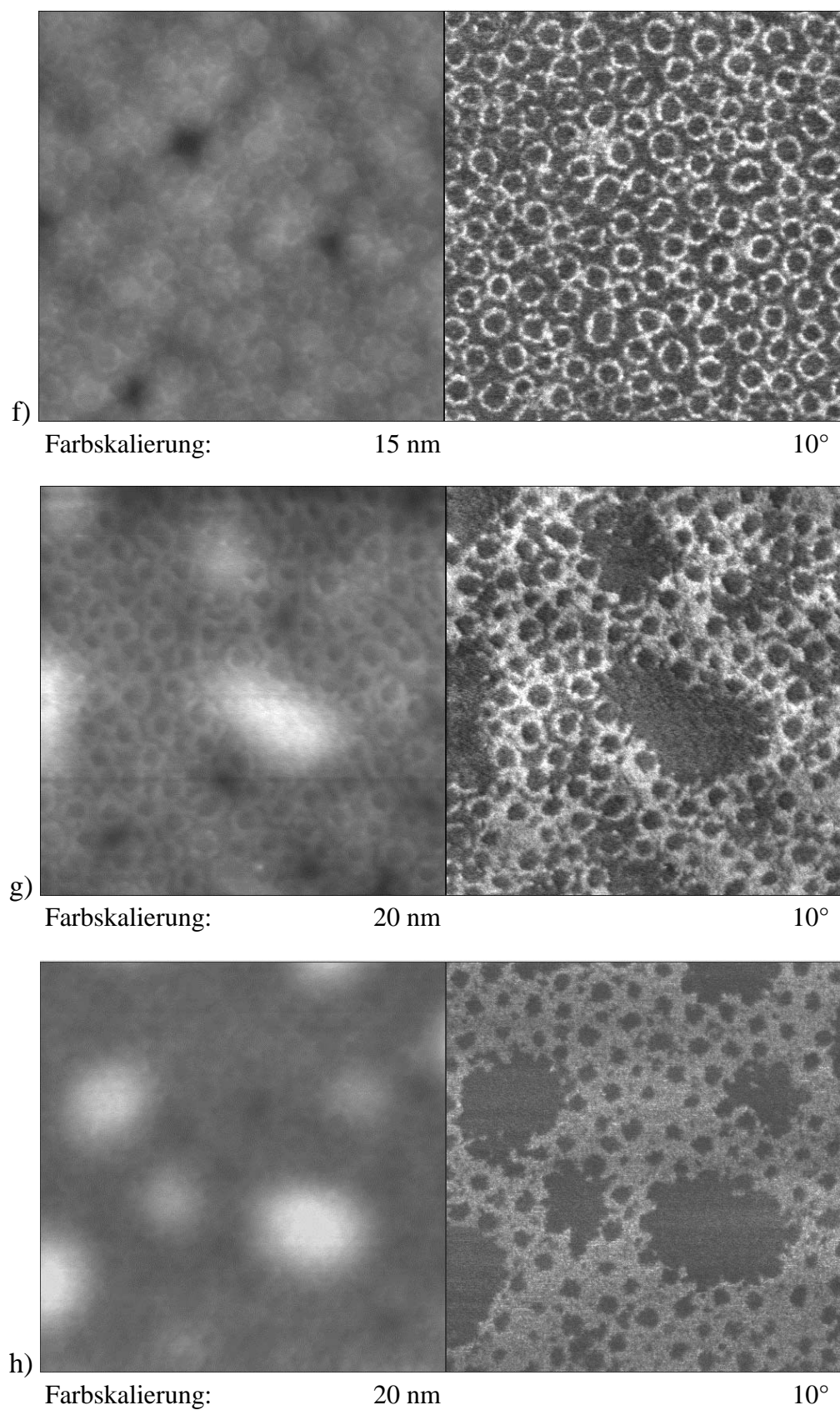
In Topographien und Phasenverschiebungsbilder nach 60°C und 70°C können noch keine qualitativen Veränderungen beobachtet werden. Die quantitative Auswertung der Topographien zeigt nach der ersten Stufe des Temperns ein sehr leichtes Absinken der Rauigkeit (Abbildung 4.19), das z.B. durch den Wechsel der Stelle an der Probeoberfläche, auf der die AFM-Aufnahmen gemacht wurden, verursacht werden kann.



(Abbildung 4.20)



(Abbildung 4.20)



(Abbildung 4.20)

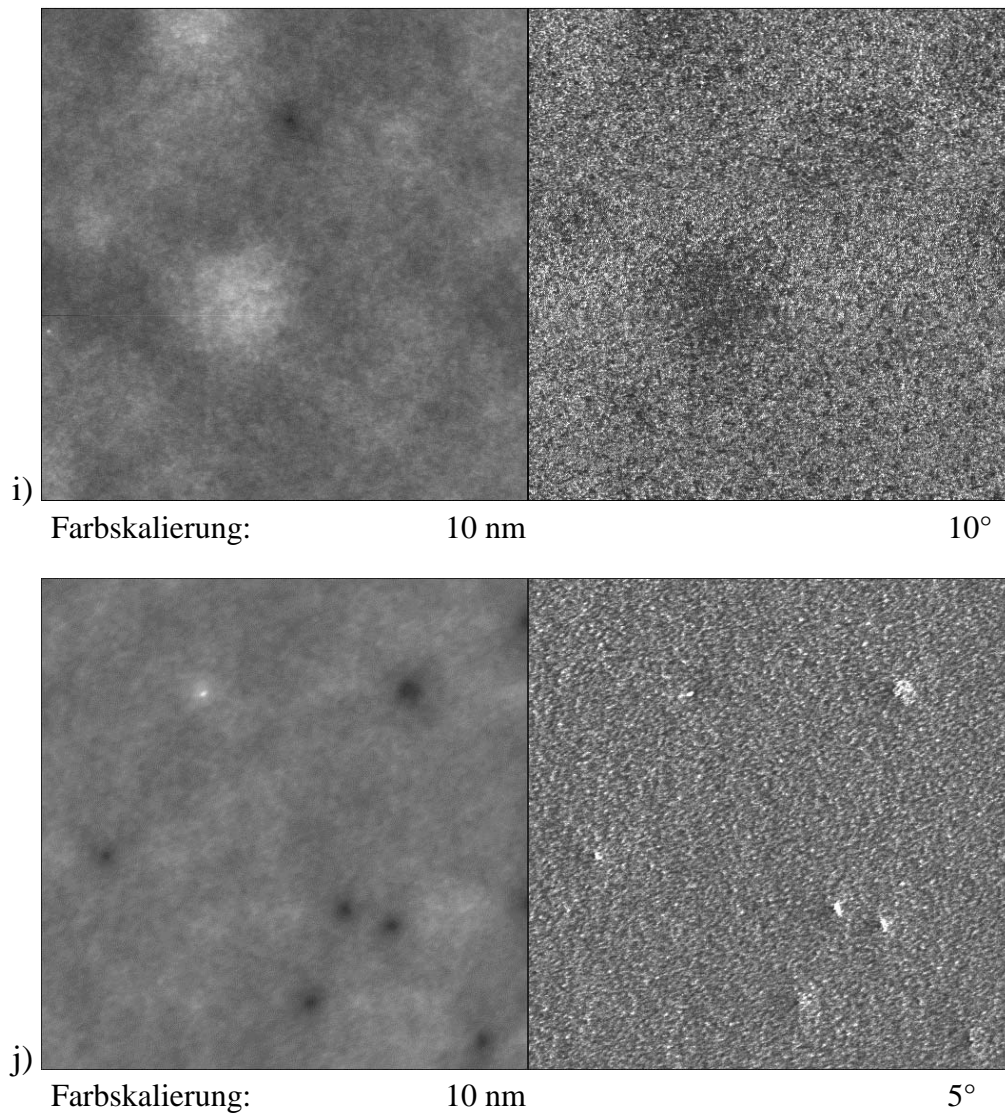


Abbildung 4.20. Topographien (links) und Phasenverschiebungsbilder (rechts) des ultradünnen SM 120-Films aus MEK-Lösung [2,5 g/L; Auftropfmenge: 5 μ L; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] a) nach der Schleuderbeschichtung und nach dem Tempern für mindestens 48 h bei b) 80°C, c) 90°C, d) 100°C, e) 110°C, f) 120°C, g) 130°C, h) 140°C, i) 150°C, j) 160°C. Bildgröße: 1 μ m \times 1 μ m.

Bei 80°C vollzieht der Film die ersten gut erkennbaren Veränderungen. Schon bei Temperaturen $< T_g$ fangen die PS-Mikrodomänen an, auf der PMMA-Schichtoberfläche breit zu laufen und ineinander überzufließen. Abbildung 4.19 zeigt, dass eine starke Senkung der Rauigkeit bei 80°C beginnt, die sich bis 120°C fortsetzt. Bei 120°C bilden die PS-Mikrophasen eine unkontinuierliche PS-Schicht an der Luftgrenze. Die Kontinuität der Schicht wird durch die erhabenen PMMA-Ringe (hell

im Phasenverschiebungsbild) unterbrochen. Über die Existenz solcher PMMA-Ringe ist schon aus dreidimensionaler Information über Mikrodomänenmorphologie, die das selektive Auflösen der PS-Mikrophasen gibt, bekannt (Kapitel 4.2.2).

Bei 130°C ‚wandern‘ PS-Mikrodomänen entlang der Oberfläche und assoziieren in große PS-Agglomerate. Abbildung 4.19 zeigt die dadurch verursachte Steigerung der Rauigkeit der Filmoberfläche.

Die Mobilitätstemperatur der PMMA-Mikrophase ist viel höher als die der PS-Mikrophase, und liegt im Bereich von 130°C bis 140°C. Bei 130°C behält die PMMA-Mikrophase noch ihre Form, die erhabenen PMMA-Ringe sind in Abbildung 4.20g sowohl in Topographie als auch im Phasenverschiebungsbild noch gut zu erkennen. Während des Temperns bei 140°C wird die Oberfläche der PMMA-Mikrophase glatter, die Ringe verschwinden (Abbildung 4.20h).

Die Morphologie des Films nach dem weiteren Tempern bei 150°C für 66 h unterscheidet sich wider Erwartung stark vom Bezugszustand, der bei den gleichen Filmen nach dem Tempern bis zu 7 Tage bei 150°C beobachtet wird und im Kapitel 4.4.1 beschrieben wird (Abbildung 4.11). Die PS-Domänen sind nun bloß 3-4 nm hoch und im Phasenverschiebungsbild kaum unterscheidbar von umgebender Matrix.

Dieser Unterschied in der Filmmorphologie ist durch die unterschiedlichen Vorgeschichten der Filme erklärbar. Die mittels Temperaturprogramms behandelte Probe war vor dem Tempern bei 150°C schon 29 Tage alt und wurde insgesamt 515 h bei verschiedenen Temperaturen von 60 bis 140°C an der Luft getempert. Die Wahrscheinlichkeit der Oxydation und des thermischen Abbaus der Polymere kann nicht dabei ausgeschlossen werden, was auch sehr stark die Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit des Films beeinflusst.

Zwischen 140°C und 150°C nimmt die Rauigkeit der Filmoberfläche stark ab und ab 160°C bleibt nahezu konstant (Abbildung 4.19). Bei 160°C verschwinden die erhabenen PS-Domänen vollends. Der Film zeigt eine ebene Topographie, die durch Löcher, die im Phasenverschiebungsbild heller erscheinen als die ganze Filmoberfläche, unterbrochen ist. Die mittlere Tiefe der Löcher beträgt etwa 6-7 nm. Nach 160°C konnten keine weiteren Veränderungen der Filmmorphologie beobachtet werden. Es gibt zwei Möglichkeiten: die Löcher sind entweder in der PS-Schicht bis zur auf der Unterlage liegenden PMMA-Schicht, oder in gesamter Polymerschicht bis

zum entnetzten Siliziumsubstrat. Der Vergleich der Lochtiefen mit der erwarteten Filmdicke (~ 13 nm) spricht für die erste Möglichkeit. Sonach kann es möglich sein, dass Mikrophasen eine koplanare lamellare Schichtung bildeten. Diese Aussage gilt aber nur unter der Voraussetzung, dass weder Oxydation noch thermischer Abbau der Polymere bei gegebenen Bedingungen der Temperaturbehandlung des Films stattfinden.

Um klarzustellen, ob das Tempern bei höheren ($> 150^\circ\text{C}$) Temperaturen so stark die Filmmorphologie beeinflusst und zu einem anderem Bezugszustand führt, wird ein bei gleichen Bedingungen hergestellter Film [SM 120; 2,5 g/L MEK-Lösung; Auftropfmenge: 5 μL ; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] bei 180°C 24 h getempert.

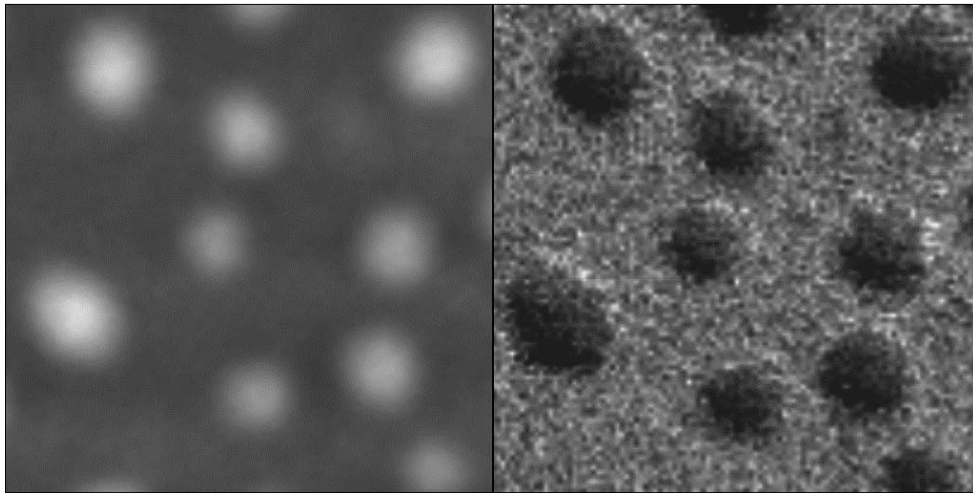


Abbildung 4.21. Topographie (links) und Phasenverschiebungsbild (rechts) des ultradünnen schleuderbeschichteten SM 120-Films [2,5 g/L MEK-Lösung; Auftropfmenge: 5 μL ; Rotationsgeschwindigkeit des Substrats: 4500 rpm; 4 h bei 50°C im Vakuum getrocknet] nach der Temperaturbehandlung bei 180°C für 24h. Bildgröße: 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$; Farbskalierung: Topographie 30 nm; Phasenverschiebung 10° .

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Daraus folgt, dass die P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilme ohne Behandlungsvorgeschichte auch bei Temperaturen oberhalb 150°C zum gleichen Bezugszustand (koaleszierte PS-Domänen auf der geschlossenen PMMA-Schicht) relaxieren.

5 Zusammenfassung

Die strukturellen und thermodynamischen Parameter, welche den Vorgang der Schleuderbeschichtung, d.h. die Darstellung morphologischer Situation in ultradünnen Diblockcopolymerfilmen beeinflussen, wurden untersucht. Als Modellsystem wurden symmetrische Poly(Styrol-*block*-Methylmethacrylat) (P(S-*b*-MMA)) Diblockcopolymere verschiedener Blocklänge auf Siliziumsubstrat verwendet. Die ultradünnen Diblockcopolymerfilme wurden in dieser Arbeit durch Schleuderbeschichtung (spin-coating) aus hochverdünnten Lösungen des Polymers hergestellt. Die morphologische Struktur der Filme wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht und hinsichtlich der dreidimensionalen Struktur der Filme durch Ätzmethoden aufgeschlossen, wobei neben der bereits üblichen Methode des Plasma-Ätzens eine neue zusätzliche Methode, nämlich die des selektiven Auflöses eines der Blöcke mittels eines „Crazing“-Agens entwickelt und eingesetzt wurde. Die Zielsetzung und die erhaltene Ergebnislage lässt sich wie folgt darstellen.

Um den Einfluss der thermodynamischen Parameter der Diblockcopolymerlösung auf die Schichtmorphologie zu analysieren, wurden zwei Lösungsmittel Toluol (ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke, aber ein besseres für den PS-Block) und Methylethylketon (MEK) (ein besseres Lösungsmittel für den PMMA-Block) gewählt und für den Vorgang der Schleuderbeschichtung verwendet. Als Regulierungsparameter für die Wahl des Lösungsmittels wurden die Löslichkeitsparameter herangezogen. Das Konzept des Löslichkeitsparameters erlaubt es abzuschätzen, welches Polymer sich in welchem Lösungsmittel besser löst. Der aus der MEK-Lösung schleudergegossene Film weist eine signifikant andere Morphologie im Vergleich zu dem aus Toluol hergestellten Film auf. Die Morphologie des aus MEK hergestellten Films ist aus erhabenen „runden“ PS-Mikrophasen in kontinuierlicher PMMA-Matrix aufgebaut. Im Gegensatz dazu sind bei dem aus Toluol-Lösung schleudergegossenen Film erhabene PMMA-Mikrophasen in kontinuierlicher PS-Phase zu erkennen. Der morphologische Zustand der schleudergegossenen Proben ist ein gehemmter Nichtgleichgewichtszustand, der stark

durch die Eigenschaft des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst ist. Die morphologische Domänenstruktur des gehemmten Nichtgleichgewichtszustands lässt sich mittels der Löslichkeitsparameter charakterisieren. Der im Lösungsmittel besser lösliche und somit stärker aufgeweitete Block soll während der Schleuderbeschichtung eine kontinuierliche Matrix bilden und der andere Block die lokalisierten Domänen in dieser Matrix darstellen.

Trotz der Inversion der Morphologie weisen die Filme die gleiche laterale Mikrophasenperiodizität, die in der Größenordnung der Phasenkorrelationslänge L des lösungsmittelfreien Zustands ist, auf. Der L -Wert ist lediglich von der Blocklänge abhängig. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Variation des für die Filmherstellung verwendeten Lösungsmittels keinen Lösungsmittel-Einfluss auf die Periodizität der Mikrophasen hat.

Als Meßmethode wurde die Rasterkraftmikroskopie gewählt. Sie bietet eine hohe laterale Auflösung und ist zudem in der Lage Materialkontraste aufzuzeigen. So kann sie im sogenannten Tapping ModeTM simultan die Topographie der Oberfläche und einen Schwingungsphasenverschiebungskontrast aufzeichnen. Als unabhängige Referenz zur Materialkontrastierung im Rasterkraftmikroskop wurden das selektive Ätzen der PMMA-Blöcke im Radiofrequenzplasma und das selektive Auflösen der PS-Blöcke benutzt. Der durch das Plasma-Ätzen erzeugte Materialkontrastierung beruht auf dem schnellen Abbau des PMMA über einen Unzip-Mechanismus, der im PS, wegen der Mesomeriestabilisierung durch die Phenylgruppen, wesentlich langsamer abläuft. Das selektive Auflösen beruht darauf, dass ein selektives Lösungsmittel während der Diffusion einen diblockcopolymeren Ketten-Bruch wegen hoher Spannungs-Konzentration innerhalb oder in der Nähe der PS/PMMA-Grenzschicht verursacht und die lösliche Block-Komponente abbaut. Das für dieses Verfahren geeignete Lösungsmittel soll als „Crazing“-Agens für eine von den Blockcopolymerkomponenten so wie als ein selektives auflösendes Mittel für diese Komponente wirken. Als „Crazing“-Agens für die glasigen PS-Mikrophasen, die in glasiger PMMA-Phase im schleudergegossenen ultradünnen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymer Film aus MEK-Lösung auf Silizium Substrat eingebettet sind, wurde in der vorliegenden Arbeit Cyclohexan gewählt. Für die induktive Suche nach

geeignetem Lösungsmittel wurden Löslichkeitsparameter als Regulierungsparameter verwendet.

Neben der Darstellung des Materialkontrasts zwischen PS und PMMA gibt das selektive Auflösen zusätzlich die Möglichkeit eine drei-dimensionale Information über die Domänenmorphologie der ultradünnen schleudergegossenen Filme zu erhalten und die morphologische Struktur der PS/PMMA-Grenzschicht in diesen Filmen zu untersuchen.

Die durch die Schleuderbeschichtung entstehende Filmmorphologie wird von den Parametern, wie Molekulargewicht des Polymers, Konzentration der Lösung und Rotationsgeschwindigkeit des Substrats, beeinflusst. Auf die Variation der Beschichtungsparameter reagiert das System mit den Freiheitsgraden Filmdicke und Mikrophasengröße (Höhe und Durchmesser). Die Mikrophasen eines geschlossenen Films zeigen eine konstante, von der Filmdicke unabhängige laterale Periodizität, die lediglich von der Blocklänge abhängig ist und mit den berechneten Phasenkorrelationslängen des Volumenmaterials übereinstimmt.

Durch die Variation der Beschichtungsparameter wird die minimale erforderliche Filmdicke für die vollständige Benetzung des Substrates bestimmt. Dabei zeigt sich, dass unter gleichen Bedingungen die minimale Filmdicke aus Toluol kleiner ist als die aus MEK. Als ein einfaches Modell für die Diskussion dieses Befundes werden die Löslichkeitsparameter der Polymerlösung herangezogen und als Einflussparameter für minimale Schichtdicke und den Be- Entnetzungsübergang interpretiert. Demnach wird der höhere Minimalwert der aus MEK erhaltenen benetzenden Schichten durch die kugelförmige Mikrophasengestalt der PS-Blöcke in MEK-Lösung beeinflusst. Während der Schleuderbeschichtung geht die kugelförmige Mikrophasengestalt nahezu gestalttreu in den Glaszustand über und setzt deswegen die konformative Einschränkung der das Substrat benetzenden PMMA-Blöcke herauf.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die ultradünnen P(S-*b*-MMA)-Filme einer Temperaturbehandlung oberhalb der Einfriertemperatur unterzogen, um den thermodynamischen Gleichgewichtszustand der Filme zu untersuchen. Das Tempern der schleudergegossenen Diblockcopolymerfilme führt zur Umordnung der

Filmmorphologie hin zu koplanaren Schichten aus PMMA in der Substratnähe und PS an der Oberfläche. Falls die mittlere Filmdicke und die Blockcopolymerparameter identisch sind, relaxieren die gehemmten Nichtgleichgewichtszustände der aus verschiedenen Lösungsmitteln schleudergegossenen Filme zu dem gleichen Bezugszustand, der durch die Phasenkorrelationslänge charakterisiert ist. Für eine Modell-Beschreibung der Gleichgewichtssituation der ultradünnen P(S-b-MMA)-Diblockcopolymerfilme auf dem Silizium-Substrat wird die Ergebnislage wie folgt zusammengefasst. Im Ergebnis zeigt sich, dass bei $d < L/2$ größere PS-Domänen, die auf der geschlossenen PMMA-Schicht liegen, stabil sind. Die Höhe von PS-Domänen nimmt mit der Filmdicke zu, wird aber nicht größer als $L/4$. Bei weiterer Zunahme der Filmdicke werden die PS-Domäne nach dem Tempern großflächiger, bis sie bei der Filmdicke $L/2$ in einen geschlossenen, zusammenhängenden Film übergehen und eine glatte Oberfläche ohne Phasenverschiebungscontrast in der rasterkraftmikroskopischen Aufnahme zeigen.

Der Relaxationsvorgang der Filme aus MEK- und Toluol-Lösung zum morphologischen Gleichgewichtszustand wurde als Funktion der Temperzeit untersucht.

Das Tempern des Diblockcopolymerfilms mittels Temperaturprogramms in einer Kombination mit der Rasterkraftmikroskopie gibt die Möglichkeit, die Mobilitätstemperatur der Polymerblöcke abzuschätzen. Die Mobilitätstemperatur der PS-Mikrophasen liegt tiefer als Volumen- T_g , wobei die von der PMMA-Mikrophase im Bereich von 130°C bis 140°C ist.

Die in vorliegender Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die durch die Schleuderbeschichtung entstehende Mikrodomänen-Morphologie in ultradünnen Blockcopolymerfilmen von den thermodynamischen Parametern des Polymers, und zwar von der Phasenkorrelationslänge im Volumenmaterial, von den thermodynamischen Parametern der Polymerlösung sowie den Beschichtungsparameter beeinflusst wird. Im während des Temperns erreichten Gleichgewichtszustand vergessen die Filme ihre Vorgeschichte, und die Gleichgewichtsstruktur bestimmende Parameter sind dabei die Phasenkorrelationslänge, die Filmdicke, die durch die Beschichtungsparameter

bestimmt wurde, und die Natur des Substrates. Das Ergebnis zeigt, dass die Phasenkorrelationslänge der Parameter ist, der die Morphologie in ultradünnen Blockcopolymerfilmen in allen Zuständen sehr stark beeinflusst.

6 Literatur

1. F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Rhys. Chem.* **41** (1990) 525
2. L. A. Utracki, „*Polymer Alloys and Blends*“, Hanser Publisher, München (1990)
3. M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **276** (1997) 1401
4. T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Adv. Mater.* **12** (2000) 787
5. T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* **290** (2000) 2126
6. E. Schadoffsky, *Dissertation*, TU Clausthal (1999)
7. L. Nick, A. Kindermann, J. Fuhrmann, *Colloid. Polym. Sci.* **272** (1994) 367
8. L. Nick, A. Lippitz, W. Unger, A. Kindermann, J. Fuhrmann, *Langmuir* **11** (1995) 1912
9. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkowich, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 2656
10. F. S. Bates; *Science* **251** (1991) 898
11. T. Hashimoto, in „*Thermoplastic Elastomers*“, N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, Ed., Hanser Publishers (1987)
12. L. Leibler, *Macromolecules* **13** (1980) 1602
13. G. H. Fredrickson, E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 697
14. E. Helfand, Z. R. Wasserman Ref. 7, Seite 99 in I. Goodman, „*Developments in Block Copolymers-I*“, New York: Applied Sci. (1982)
15. A. N. Semenov, *Soviet Phys. JETP* **61** (1985) 733
16. I. W. Hamley, K. A. Koppi, J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **28** (1995) 2570
17. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, *J. Polym. Sci.*, **16** (1955) 517
18. H. G. Elias, „*Makromoleküle*“, Band 2, sechste Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2001)
19. D. J. Meier, in „*Block and Graft Copolymers*“, J. J. Burke, V. Weiss, Eds. Syracuse University Press, Syracuse, NY (1973)

20. J. M. G. Cowie, in „*Development in Block Copolymers-1*“, I. Goodman, Ed., Applied Science Publisher, London (1982)
21. C. C. Han, B. Mozer, *Macromolecules* **10** (1977) 44
22. Z. Tuzar, P. Kratochvil; *Adv. Colloid Interface Sci.* **6** (1976) 201
23. G. Frederickson, *Macromolecules* **20** (1987) 2535
24. K. R. Shull, *Macromolecules* **25** (1992) 122
25. M. Kickuchi, K. Binder, *Europhys. Lett.* **21** (1993) 427
26. G. Goulon, T. P. Russell, V. R. Deline, P. F. Green, *Macromolecules* **22** (1989) 2581
27. S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1852
28. T. P. Russell, G. Goulon, V. R. Deline, D. C. Miller, *Macromolecules* **22** (1989) 4600
29. S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5677
30. G. Goulon, D. Ausserre, T. P. Russell, *J. Phys. (France)* **51**(1990) 777
31. G. Goulon, B. Collin, D. Ausserre, D. Chatenay, T. P. Russell, *J. Phys. (France)* **51**(1990) 2801
32. M. Maaloum, D. Ausserre, D. Chatenay, G. Goulon, Y. Gallot, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1575
33. B. Collin, D. Chatenay, G. Goulon, D. Ausserre, Y. Gallot, *Macromolecules* **25** (1992) 1621
34. A. M. Mayers, T. P. Russell, P. Bassereau, S. M. Baker, G. S. Smith, *Macromolecules* **27** (1994) 749
35. K. A. Orso, P. F. Green, *Macromolecules* **32** (1999) 1087
36. P. Bassereau, D. Brodbreck, T. P. Russell, H. R. Brown, K. R. Shull, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1716
37. G. Goulon, J. Daillant, B. Collin, J. J. Benattar, Y. Gallot, *Macromolecules* **26** (1993) 1582
38. T. P. Russell, A. Menelle, S. H. Anastasiadis, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, *Macromolecules* **24** (1991) 6263

39. T. L. Morkved, H. M. Jaeger, *Europhys. Lett.* **40** (1997) 643
40. T. L. Morkved, W. A. Lopes, J. Hahm, S. J. Sibener, H. M. Jaeger, *Polymer* **39** (1998) 3871
41. M. J. Fasolka, P. Banerjee, A. M. Mayes, G. Pickett, A. C. Balazs, *Macromolecules* **33** (2000) 5702
42. W. H. Tang, *Macromolecules* **33** (2000) 1370
43. A. Menelle, T. P. Russell, S. H. Anastasiadis, S. K. Satija, C. F. Majkrzak, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 67
44. R. Limary, P. F. Green, *Macromolecules* **32** (1999) 8167
45. R. Limary, P. F. Green, K. R. Shull, *Eur. Phys. J. E* **8** (2002) 103
46. C. Auschra, R. Stadler, I. G. Voigt-Martin, *Polymer* **34** (1993) 2081
47. T. A. Callaghan, D. R. Paul, *Macromolecules* **26** (1993) 2439
48. T. P. Russell, *Macromolecules* **26** (1993) 5819
49. T. P. Russell, I. Chin, *Colloid Polym. Sci.* **272** (1994) 1373
50. C. Auschra, R. Stadler, *Polymer Bulletin* **30** (1993) 305
51. C. Auschra, R. Stadler, I. G. Voigt-Martin, *Polymer* **34** (1993) 2094
52. C. W. Extrand, *Polym. Eng. Sci.* **34**(5) (1994) 390
53. J. H. Lai, *Polym. Eng. Sci.* **19** (1979) 1117
54. W. J. Daughton, F. L. Givens, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 2881
55. G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930
56. S. N. Magonov, V. Elings, M.-H. Whangbo, *Surf. Sci.* **375** (1997) 385
57. S. S. Rao, „*Mechanical Vibrations*“, 3rd ed., Addison-Wesley, New York (1995)
58. M. H. Whangbo, G. Bar, R. Brandsch, *Surf. Sci.* **411** (1998) L794
59. D. Sarid, T. G. Ruskil, R. K. Workmann, D. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996) 864
60. K. Kendall, D. Tabor, *Proc R. Soc. A* **323** (1971) 321
61. H. Drost, „*Plasmachemie*“, Akademie-Verlag, Berlin (1978)
62. G. Franz, „*Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen*“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1994)
63. H. Grünwald, „*Umweltfreundliche Haftvorbehandlung mit Plasma*“, 15. Münchner Klebstoff- und Veredlungsseminar (1990)

64. B. Löwenhaupt, G. P. Hellmann, *Colloid. Polym. Sci.* **268** (1990) 885
65. B. Löwenhaupt, G. P. Hellmann, *Polymer* **32** (1991) 1065
66. E. Buck, J. Fuhrmann, *Macromolecules* **34** (2001) 2172
67. H. Gleich, H. Hausmann, *Adhäsion* **1-2** (1991) 15
68. S. Gourianova, J. Fuhrmann, submitted to *Macromolecules* (December 2002) (im Anhang)
69. D. W. Van Krevelen, „*Properties of Polymers*“, 3d ed., Elsevier: Amsterdam (1990)
70. R. P. Kambour, C. L. Gruner, E. E. Romagosa, *J. Polym. Sci.* **11** (1973) 1897
71. P. I. Vincent, S Raha, *Polymer* **13** (1972) 283
72. E. H. Andrews, L. Bevan, *Polymer* **13** (1972) 337
73. G. A. Bernier, R. P. Kambour, *Macromolecules* **1** (1968) 393
74. J. Brandrup, E. H. Immergut, „*Polymer Handbook*“, 3rd ed., Wiley Publication: New York (1991)
75. S. Walheim, M. Böltau, J. Mlynek, G. Krausch, U. Steiner, *Macromolecules* **30** (1997) 4995
76. J. H. Hilderbrand, R. L. Scott, „*Solubility of Non-Electrolytes*“, 3rd ed., Reinhold, New York (1950); Dover, New York (1964)
77. B. Tieke, „*Makromolekulare Chemie*“, Weinheim: VCH (1997)
78. C. M. Hansen, *J. Paint Technol.* **39** (1967) 104
79. A. Beerbower, J. R. Dickey, *Am. Soc. Lubric. Eng. Trans.* **12** (1969) 1
80. C. M. Hansen, B. H. Andersen, *Am. Ind. Hyg. Assoc.* **49** (1988) 301
81. Allan F. M. Barton, „*Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*“, 2nd ed., CRC Press, Inc. (1991)
82. „*NanoScope User´s Manual*“, Digital Instruments

Anhang

Solvent induced three-dimensional information on microphase morphology in ultra-thin segregated diblock copolymer films *

Svetlana Gourianova and Jürgen Fuhrmann **

Institute of Physical Chemistry, Technical University Clausthal,
Arnold-Sommerfeld-Str. 4, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

ABSTRACT: The solvent induced three-dimensional information on microphase morphology in ultra-thin segregated P(S-b-MMA) diblock copolymer film on silicon substrate was investigated, using atomic force microscopy (AFM). A proper chosen solvent, which is preferentially good for one of the block copolymer components can cause the chain scission near or at the diblock junction and show selective dissolution of this component. By variation of the dissolution temperature the crazing activity of the solvent may be varied resulting in a temperature dependent stress respectively strain profile near or in the interphase region. The solubility parameters are proposed for a first discussion of the contrasting procedure as well as for a discussion of the contrasted morphological details of the spin-cast film.

Introduction

Environmental crazing of polymeric materials in the presence of an organic liquid or its vapour is a well-known phenomenon, which may manifest itself even without the presence of external mechanical stress.¹⁻⁵ It results from local heterogeneity of composition and/or local anisotropy of molecular orientation, which can lead to high stress or strain concentration caused by solvent diffusion, i.e. when a time varying solvent concentration profile superposes a heterogeneity profile. Solvent crazing may be regarded as an inherent material weakness of glassy polymers.¹ Some of the previous work has focused on the nature of the polymer-solvent interaction, specifically on the solubility parameters of the solvent and polymer and it was shown that a crazing agent may be selected for a glassy homopolymer by inspecting the solubility parameters of possible solvents.^{3,6}

In case of glassy block copolymers we propose to select a solvent, which acts as a crazing agent for one of the block copolymer components as well as a selective dissolution agent for that block component. If both conditions can be handled in a proper way than the solvent induced three-dimensional information on microphase morphology in segregated block copolymers can be investigated experimentally. An extremely important aspect of these investigations is the possible bond breaking in vicinity of the diblock junction during diffusion prior to dissolution. The diblock junctions are concentrated within the morphological interface between neighboring segregated block phases,⁷ therefore the

* submitted in *Macromolecules* (December 2002)

** to whom the correspondence should be addressed. Tel +49 5323 72 2205; Fax +49 5323 72 2863; E-mail fuhrmann@pc.tu-clausthal.de

junctions are labeling the selective dissolution barrier as well as the probability profile of chain scission, i.e. junction cleavage.

A method for analyzing a given segregated block copolymer system by means of solvent treatment can be established in a two step selection procedure: firstly, a solvent for selective dissolution of one block copolymer component should be chosen; secondly, one should make sure that this solvent acts as an solvent crazing agent. The second step involves an important decision for getting a high stress or strain concentration within the interphase between the segregated blocks, high enough for possible bond breaking near or at the block junction. The crazing activity of the solvent may be varied by a proper choice of the dissolution temperature resulting in a temperature dependent stress respectively strain profile in the interphase region responsible for chain scission in the selective dissolution barrier.

The ultra-thin spin-cast polystyrene/poly(methylmethacrylate) (P(S-b-MMA)) diblock copolymer film on the silicon substrate is taken in recent work as an example for the proposed microdomain contrasting procedure. The contrasted microphase structure is investigated by AFM techniques. The solvent induced three-dimensional information on domain morphology in segregated block copolymer is compared with the information obtained by selective etching the PMMA microphases in the spin-cast film in air plasma.⁸⁻¹¹

Experimental Section

Diblock Copolymer. The symmetric diblock copolymer P(S-b-MMA) used in this work, courtesy of R. Stadler, is described elsewhere.¹² The molecular weights of the styrene and the methylmethacrylate blocks are 128 and 147 kg/mol, respectively; $M_w/M_n = 1,11$ and it is denoted as SM120. The weight fraction of the polystyrene block measured by $^1\text{H-NMR}$ amounts to $w_{\text{PS}} = 0,4$.

Sample Preparation. The copolymer films were prepared by spin-casting 5 μL of a methylethylketone solution with concentration 2,5 g/L at room temperature and ambient conditions onto the silicon substrate, already rotating at 4500 rpm. The substrate (about 5 mm \times 5 mm) was cut from a highly polished silicon wafer, cleaned with a precision wipe and with air plasma at 60 W for 20 min. The spin-cast films were dried in vacuum for 4 h at 50 $^\circ\text{C}$.

Selective Plasma Etching. The plasma cleaning of the substrate and the sample etching was performed in HAARICK (PDC-32G) plasma cleaner. For substrate cleaning a power of 60 W was used for about 20 min. For selective etching the PMMA microphases, a power of 40 W was used in steps of 5 s. The air plasma was regulated by controlling the air pressure to obtain the brightest plasma luminosity. After each etching period the samples were kept in vacuum for an additional 15 min.

Atomic Force Microscopy. The ultra-thin diblock copolymer films were measured by atomic force microscopy, using Tapping ModeTM while simultaneously recording the phase shift of the cantilever oscillation. The AFM measurements presented in this paper were all made by a Multi Mode scanning probe microscope, Nanoscope III, Digital Instruments. We used Tapping ModeTM silicon tips with a cantilever length of 125 μm (Nanosensors). All pictures were taken with light tapping¹³ ($A_0 \approx 70$ nm; $r_{\text{sp}} > 0,8$) from an area located 1 mm around the rotational axis given in the spin-casting process.

The analysis of the AFM images were made with the following programs: roughness in the Nanoscope software *Analyze / Roughness*; periodicity in the Nanoscope software *Modify / 2D Spectrum* and *Analyze / Power Spectral Density*; structure size (depth and height) of an individual microphase in the Nanoscope software *Analyze / Section*.

Results and Discussion

Selection of Solvents. The solubility parameter was used as an adjusting parameter for the choice of solvents for the spin-casting and the subsequent contrasting procedure, i.e. selection of solvents addresses two different phenomena:

- one solvent addresses the microphase formation by spin-casting of the ultra-thin block copolymer film on silicon substrate;
- the other solvent addresses the contrasting of the microphase domain structure of that film.

We choose methylethylketone (MEK) according to the film forming phenomenon and cyclohexane according to the contrasting phenomenon. The criteria listed in Table 1 were followed in selection of these two solvents. The main attention is paid to MEK because this solvent should show inversion of domain structure in the spin-cast ultra-thin film relative to the domain structure one can get from toluene solution by spin-casting this block copolymer on silicon.¹⁴ From toluene solutions one gets PMMA island in a PS-block film, in contrary to this morphology we aimed at PS island in a PMMA-block film. Therefore we try to obtain such films by the choice of the solubility parameter good for PMMA and weak for PS. Depending on the relative solubility of the two polymers in their common solvent, one of the phases may be more quickly depleted of the solvent during the spin-coating process and solidify earlier than the other phase. Subsequent evaporation of the remaining solvent should lead to a collapse of the better soluble phase.¹⁵

Table 1. The solubility parameter δ and the dispersion δ_d , polar δ_p , and hydrogen bonding δ_h components of polymers (polystyrene and poly(methymethacrylate)) and solvents (cyclohexane and methylethylketone).^{16,17}

	δ [(MPa) ^{1/2}]	δ_d [(MPa) ^{1/2}]	δ_p [(MPa) ^{1/2}]	δ_h [(MPa) ^{1/2}]
PS	22,47	21,28	5,75	4,3
PMMA	22,69	18,64	10,52	7,51
cyclohexane	16,8	16,8	0	0,2
MEK	19,0	16,0	9,0	5,1

In the description of polymer-liquid interactions proposed by Hansen,¹⁶ each polymer (j) and solvent (i) is characterized by a set of three parameter (Hansen parameter) designated by subscripts *d* (dispersion), *p* (polar), and *h* (hydrogen bonding), according to the natures of the interactions they reflect. The region of solubility is characterized by the difference between solvent and solute solubility parameter:¹⁶⁻¹⁸

$$R_{i/j} = (4(\delta_{id}-\delta_{jd})^2 + (\delta_{ip}-\delta_{jp})^2 + (\delta_{ih}-\delta_{jh})^2)^{1/2} \quad (1)$$

The smaller this difference, the better is the polymer solubility in the solvent. The “total” cohesion parameter, δ_t , of either polymer or liquid, given by

$$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (2)$$

corresponds to the Hildebrand parameter.

The difference between MEK and PS solubility parameters ($R_{\text{MEK/PS}}$) is 11,1 (MPa)^{1/2} and the difference between MEK and PMMA solubility parameters ($R_{\text{MEK/PMMA}}$) is 6,0 (MPa)^{1/2}. MEK is a better solvent for PMMA as for PS. Therefore we try to obtain PS island morphology in ultrathin P(S-b-MMA) films spin-cast from MEK.

Cyclohexane should act as crazing agent on islands of PS-block phase embedded in glassy PMMA block phase in a spin-cast ultra-thin film on silicon substrate. The solvent for a topographical contrast revealing the morphology should be able to show selective dissolution

of one of the block copolymer components. The difference between cyclohexane and PS solubility parameters ($R_{\text{Ch/PS}}$) is 11,4 (MPa)^{1/2} and the difference between cyclohexane and PMMA solubility parameters ($R_{\text{Ch/PMMA}}$) is 13,3 (MPa)^{1/2}. Cyclohexane is a θ -solvent at 34,5°C for PS and a non-solvent for PMMA. In the study of the domain structure in thin spin-cast films of an immiscible PS/PMMA blend Krausch *et al.*¹⁵ used cyclohexane as a solvent for selective dissolution of PS component. Vincent and Raha³ and Kambour *et al.*² investigated cyclohexane as crazing agent for PMMA and PS, respectively. The critical strains ϵ_c for solvent crazing of PS and PMMA are listed in Table 2. Critical strain of solvent crazing ϵ_c was assumed to be minimal strain, at which the appearance of the first craze was observed. It may be estimated by bending polymer sheet in an active liquid.³ According to arbitrary crazing agents classification of Vincent and Raha,³ cyclohexane is a high-strain crazing agent for PMMA and low-strain crazing agent for PS, i.e. a stronger crazing agent for PS.

Table 2. The critical strain ϵ_c for solvent crazing of PS and PMMA.

Solvent	ϵ_c [%]	
	PS ^a	PMMA ^b
cyclohexane	0.13	1.10

a Data of Kambour *et al.*,³ **b** Data of Vincent and Raha.²

Depending on the approximation degree of our model we can look at the solubility parameter as an adjusting parameter for the morphological situation, i.e. wetting – dewetting situations during spin-casting, as well as crazing agent situations, i.e. interphase contrast agent between segregated blocks. The latter situation can be compared with situations obtained by plasma etching the PMMA microphases in the spin-cast film. In both situations the contrasting parameter can be varied to gain a qualitative viewpoint, which introduce into qualitative consideration of morphological and e.g. ‘thermodynamical’ parameters.

Surface Morphology. The topography and phase contrast of a spin-cast from MEK solution ultra-thin P(S-b-MMA) film on silicon substrate are shown in Figure 1. Both topography and phase contrast show round elevated islands in a continuous matrix. These islands are dark and the continuous phase is bright in the phase-shift image. The dark domains have a diameter of about 55 nm, a height of about 26 nm and a lateral periodicity of about 77 nm. This periodicity is comparable to the lamellar periodicity of 72-79 nm as theoretically predicted for the bulk diblock SM 120.¹⁹

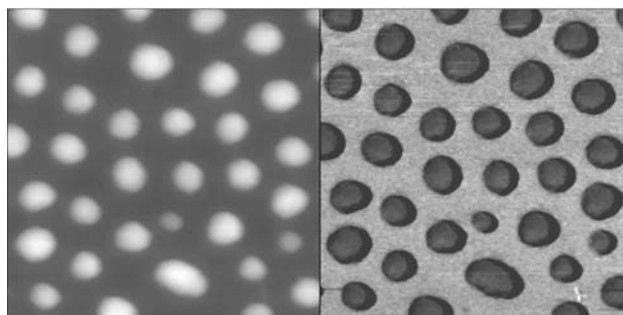


Figure 1. Topography (left) and phase contrast (right) of a spin-cast (4500 rpm) diblock copolymer film on silicon substrate, using 2.5 g/l SM 120 in MEK. Image size: 500 nm × 500 nm (height: 50 nm, phase shift: 50°).

To obtain microphase identification and information on the microphase morphology inside the diblock copolymer film, two methods were used: selective plasma etching the PMMA microphases and selective solvent etching the PS microphases.

Selective Plasma Etching. To identify the individual microphases of PS and PMMA in ultra-thin diblock copolymer film, a sample spin-cast from MEK was etched in air plasma. PMMA microphases are known to be etched faster as PS.^{9,10,14}

The selective etching of the PMMA phase was carried out in steps of about 5 s. After each step topography of the sample was measured by AFM and their roughnesses and the average heights of the elevated islands relatively to a level of the surrounding matrix were compared. The results of the measurements are listed in Table 3. The change of the average height of the elevated islands during plasma etching is shown graphically in Figure 2. It can be seen that the relative height of the elevated islands doesn't decrease below its initial value by etching procedure, but even increases apparently relative to the surrounding matrix because of the etching of the continuous phase. This result points out that the phase shift contrasts the microphases in the manner that PMMA appears brighter than PS. That agrees with the data, obtained by AFM measurements the ultra-thin films from the same block copolymer spin-cast from a toluene solution.¹⁴

Table 3. Roughness (Ra) and the average heights of the elevated islands relatively to a level of the surrounding matrix, measured during plasma etching of the morphology shown in Figure 1.

Etching time [sec]	Ra [nm]	Height [nm]
0	7.020	26.1
5	7.981	28.4
10	8.566	29
15	9.103	29.5
20	9.787	31.0
25	9.109	29.3
33	8.338	28.3
38	7.777	27.6

In the case of ultra-thin films spin-cast from toluene solution it results that the PMMA microphases are higher than the PS continuous phase.¹⁴ From the MEK solution the film surface has an inverse structure. PS microphases are higher than the continuous PMMA phase. Depending on the relative solubility of the two block components in their common solvent, PMMA phase shows a stronger swelling response in MEK than PS phase. This correlates to the fact, that PS is more quickly depleted of the solvent during the spin-coating process.¹⁵ Subsequent evaporation of the remaining MEK leads to a collapse of the better soluble PMMA phase. This leads to elevated PS islands.

An increase of the etching time up to 20 s leads to an increase of the sample surface roughness (Ra) and the relative height of the PS islands (Table 3, Figure 2). The relative height of the PS islands reaches the maximum value after 20 s plasma etching. This value is 4.9 nm more than the initial relative height of the PS islands before the etching. But the sample surface roughness and the relative height of the PS islands decrease by the further etching since PMMA layer was removed down to a substrate and the PS blocks go on being etched. During the first 20 s the simultaneous etching of PMMA and PS blocks takes place,

but with a different rates. As a result of a rough estimate one can see, that the rate of the PS microphases height decrease by the etching after a complete removal of PMMA blocks amounts to 0.13 nm/s (from Table 3). If during the first 20 s the PS islands were etched with the same rate, the thickness of the removed PMMA layer is about 7.5 nm.

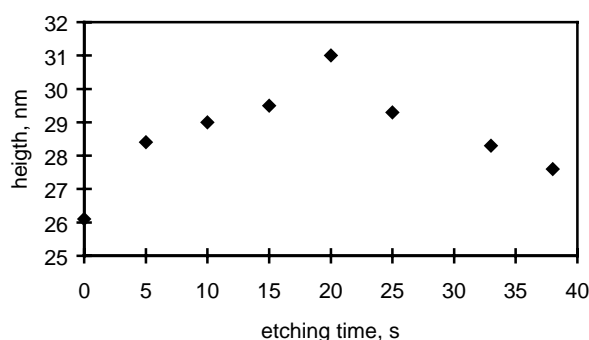


Figure 2. The average relative height of the elevated islands vs. the etching time in air plasma (from Table 3).

The profiles of the average PS domains before etching and after 20 s etching in air plasma are shown in Figure 3. The profile of the average individual microphases are evaluated by use of Nanoscope software *Analyze / Section*, thereby the zero on the vertical distance axis corresponds to the surface level of the continuous PMMA phase before the plasma etching. The level of the continuous phase after 20 s of plasma etching has gone down of 7.5 nm (see the estimated etching rate above). Because of the AFM tip geometry we can't answer the question exactly, whether the PS domain has a convex or concave surface structure near the surface of the silicon substrate.

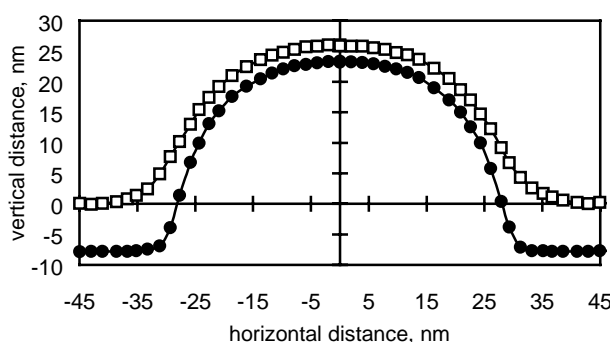


Figure 3. The profile of the average individual microphase of a spin-cast block copolymer film on silicon substrate before (\square) and after 20 s selective etching in air plasma (\bullet).

Selective Solvent Etching. To obtain the complementary three-dimensional information on microphase morphology, the block copolymer films were treated with crazing active and PS selective solvent cyclohexane. In Figure 4 are shown topographies and phase shift images of a spin-cast diblock copolymer films on silicon substrate after an immersion in cyclohexane at 25°C. It is obvious that cyclohexane treatment has modified strongly a surface structure of the films. The solvent etching eliminates the in Figure 1 observed initial round elevated domains. The deep hollows with the elevated hoops at the edge with an outer diameter of about 55 nm were left behind. This value is equal to the diameter of the initial round domains. The resulted film morphology demonstrates that cyclohexane acts as a crazing agent, breaks the bond and dissolves the cleaved chains of PS block. This result proves again that the initial elevated

domains consist of PS-blocks. The subsequent investigations show that observed effect is sensitive to time and temperature of the cyclohexane treatment. The experiment condition could be optimized to obtain a valuable information about domain structure.

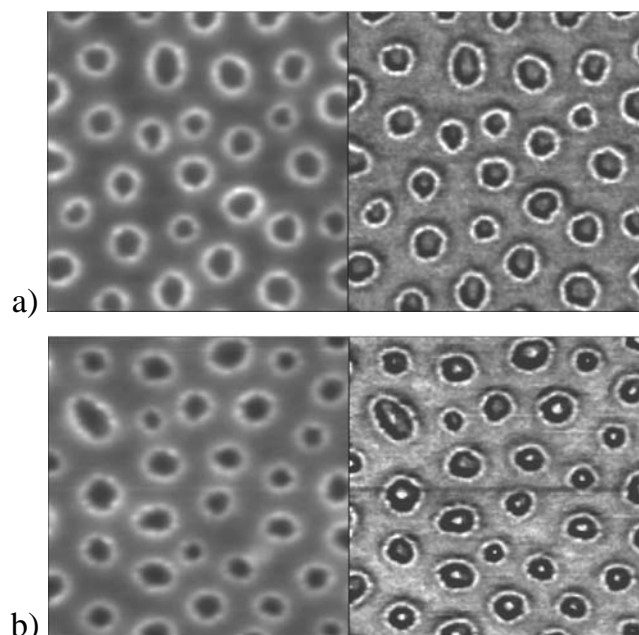


Figure 4. Topography (left) and phase contrast (right) of the spin-cast diblock copolymer films on silicon substrate after immersion in cyclohexane at 25°C for 10 s (a) and 24 h (b). Image size: 500 nm × 500 nm (height: 20 nm; phase shift: 20°).

Time Dependency of Isothermal Solvent Etching. To investigate an isothermal time dependency of the solvent etching, the samples were immersed in cyclohexane at 25°C for various times (10 s, 30 s, 1 min, 10 min, 30 min, 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, 7 days). All samples were dried 1h at room temperature and ambient conditions, and measured by AFM. Topography and phase shift of the spin-cast diblock copolymer films after immersion in cyclohexane for 10 s and 24 h are shown in Figure 4a and 4b, respectively. An increasing immersions time leads to the change of both film topography as well as phase shift.

After 10 s in the phase shift image the hoops are bright (PMMA), the continuous phase and the hollows in the middle of the hoops are more or less dark (PS). This may be taken as a first hint to the fact, that PS-blocks after cleavage of the junction to the PMMA-blocks were only partially removed from the film surface but redistributed on the film surface after 10 s treatment at 25°C, forming a thin layer decorating the PMMA-phase after solvent evaporation.

After 24 h the phase contrast between the hoops and the continuous phase isn't so distinct as in Figure 4a. So almost all PS blocks are removed from the surface of the PMMA phase. The deepest hollows have a bright point in the center leading to the interpretation that PS phase was removed down to the substrate otherwise we have to postulate a PMMA spot situated between the initial PS domains and silicon substrate. But these points are brighter than the PMMA phase. It was observed that in phase shift image, measured with Tapping ModeTM silicon tip, the silicon substrate has a brighter contrast than both polymers (PS and PMMA). So we can suggest that under the initial PS domains the substrate is detectable, i.e. dewetting nuclei interrupt the continuous PMMA phase at these places.

The averages of the hoop's height and the hollow's depth relatively to a level of the surrounding matrix obtained with Nanoscope software *Analyze / Section* are shown graphically in Figure 5. During 7 days at 25°C in cyclohexane the hollows in the middle of

the hoops become 6.2 nm deeper and the hoops 2.4 nm lower than corresponding ones after 10 s. The major changes happened already during 24 h. A further immersion in cyclohexane at 25°C didn't lead to further structural changes in the morphological contrast; this reflects the effectiveness of the dissolution barrier in that diblock copolymer system.

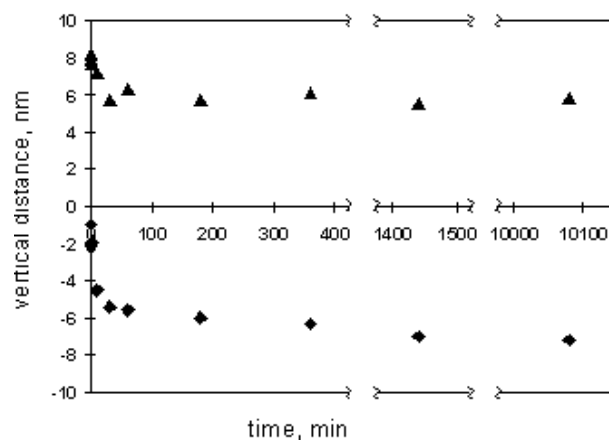


Figure 5. The average height of the hoops (▲) and depth of the hollows (■), measured relatively to a level of the continuous surrounding matrix vs. time of sample immersion in cyclohexane at 25°C.

To create a section of the average individual microphases, Nanoscope software *Analyze / Section* were used and three obtained characteristic average profiles are shown in Figure 6. As zero on the vertical distance axis was taken a level of the surrounding matrix, relative to that the sizes of the microphase structures were measured before solvent crazing and after 10 s and 24 h solvent treatment.

The average depth of the hollow in the center of the hoops relatively to a level of the surrounding matrix given in Figure 5 shows after 7 days in cyclohexane a value of 7.2 nm. This value is comparable to the thickness of the continuous PMMA phase of 7.5 nm as roughly estimated by selective air plasma etching.

The PS/PMMA interphase is embedded in the continuous phase and covered by the PS domain. The interphase profile may be estimated roughly from the topographical difference between the two profiles in Figure 6 obtained after 10 s and 24 h time of immersion in cyclohexane at 25°C. The isothermal kinetic of selective dissolution and crazing process can be discussed by help of Figure 5, which shows also the two situations of immersion evaluated in Figure 6. This suggestion on interphase as well as on PMMA-microphase topography can open further investigations and considerations on special PMMA dewetting phenomena, e.g. the dewetted nucleus in Figure 4b, in the spin-casting process of ultra-thin diblock copolymer films.

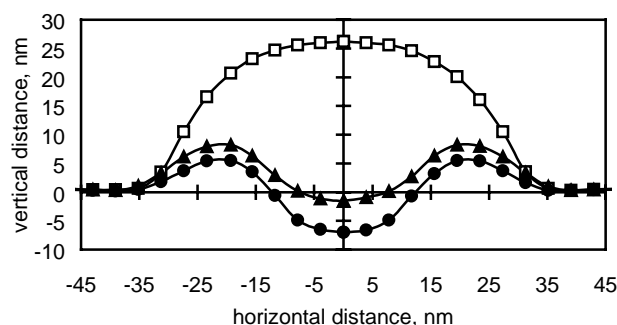


Figure 6. The profile of the average individual microphase of a spin-cast block copolymer film on silicon substrate before solvent treatment (□) and after an immersion in cyclohexane for 10 s (0,166 min) (▲) and 24 h (1440 min) (●) at 25°C.

Isochronous Temperature Dependency of Solvent Etching. To investigate the temperature dependent crazing activity of the solvent according to the reference profile in Figure 6 and the first data point in Figure 5, the samples were immersed in cyclohexane for 10 s isochronously at various temperatures (from 10°C to 80°C). After solvent treatment all samples were dried 1h at room temperature and ambient conditions, and measured by AFM. Topography and phase contrast are shown in Figure 7.

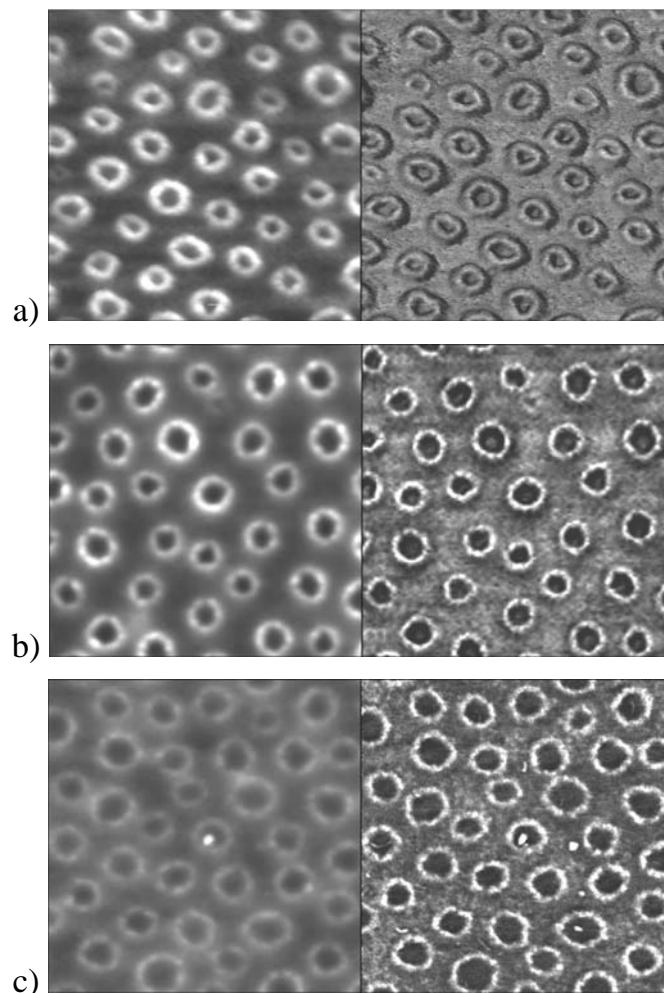


Figure 7. Topography (left) and phase contrast (right) of the spin-cast diblock copolymer films on silicon substrate after immersion in cyclohexane for 10 s at 10°C (a), 50°C (b) and 80°C (c). Image size: 500 nm × 500 nm (height: 20 nm; phase shift: 20°)

The topography images of the block copolymer films, which were treated for 10 s with cyclohexane in the temperature interval from 10°C to 20°C, show significance for block cleavage, but the phase shift contrast between the hoops, hollows in the center of the hoops and the continuous phase is only small (Figure 7a). The dark edges around the hoops appear because of a strong height overfall and can be regarded as an error of a phase shift measurement. Obviously the whole film surface is still covered by undissolved PS. At higher values of temperature (see Figure 7b, 7c and Figure 4a) the phase shift shows bright PMMA hoops, the continuous phase and the hollows in the middle of the hoops are more or less dark indicating that dissolution of PS is incomplete. The averages of the hoop's height and the hollow's depth relatively to a level of the surrounding matrix obtained with Nanoscope software *Analyze / Section* are shown graphically in Figure 8.

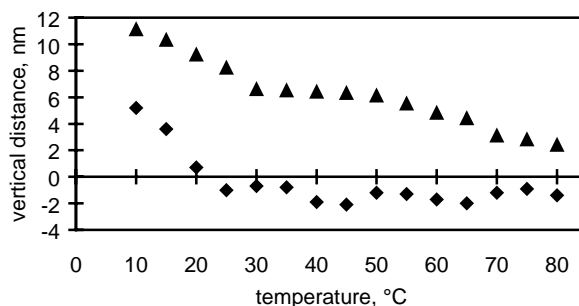


Figure 8. The average height of the hoops (▲) and depth of the hollows (◆), measured relatively to a level of the continuous surrounding matrix vs. temperature of cyclohexane treatment for 10 s.

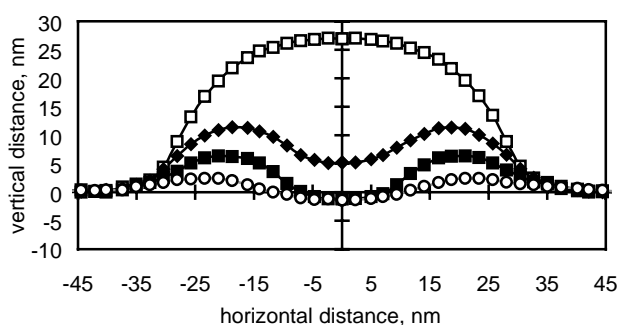


Figure 9. The profile of the average individual microphase of a spin-cast block copolymer film on silicon substrate before solvent treatment (□) and after an immersion in cyclohexane for 10 s at 10°C (◆), 50°C (■) and 80°C (○).

The sections of a PS domain before and after the immersion in solvent for 10 s at 10°C, 50°C and 80°C are shown in Figure 9. The zero level on the vertical distance axis was taken as the level of the surrounding matrix, relative to that the sizes of the microphases structures were measured. The mean height of the elevated hoops decreases with increasing cyclohexane temperature (from 11.1 nm at 10°C to 2.4 nm at 80°C), while the level of the hollows in the center of the hoops decreases (from 5.2 nm over the surrounding matrix at 10°C to 1.4 nm lower than the surrounding matrix at 80°C). Figure 8 shows that the microdomain size changes strongest at temperatures from 10°C to 25°C due to the immersion for 10 s in cyclohexane. Above 25 °C the depth of the hollows varies smoothly, the height of the hoops stays constant up to 50°C and goes on to decrease above 55°C.

Conclusion

By inspection of solubility parameters of the block components of a diblock copolymer a solvent for the selective solvent etching is selected, which shows dissolution of cleaved chains of one block component. The dissolution temperature and the time of solvent treatment have to be optimized for gaining three-dimensional information on microphase morphology in segregated diblock copolymer systems. In isothermal dissolution experiment it can be shown that two optimal times of dissolution exist, the shorter time corresponds to selective dissolution of a block component from a pure microdomain, the other time is significant for the dissolution of the interphase additionally, i.e. the other pure phase is undissolved. An optimal temperature for this type of contrasting the morphology is found experimental separately.

According to the morphological structure of an ultra-thin spin-cast film, two limiting situations are possible, which are verified by an appropriate choice of the solubility parameter of the structure forming solvent. If the solvent is preferentially good for one of the block components then this component is available for forming the continuous matrix in the spin-cast film, i.e. the resulting continuous phase can be predetermined by choice of the solubility parameter. The P(S-b-MMA) diblock copolymer spin-cast from the solvent toluene forms a continuous PS phase and spin-cast from MEK forms a continuous PMMA phase, respectively. In the case of solvent induced three-dimensional information gain the solubility parameter of cyclohexane is appropriate for selective dissolution of immersed PS microphase in P(S-b-MMA) films, which are spin-cast from MEK. By etching of these films in air plasma it is possible to remove selectively the continuous PMMA phase. The both contrasting procedures confirm and supplement each other. But it should be noted that the information on microdomain morphology obtained by solvent treatment gives additionally a complete view of the domain structure and the interface morphology.

The selective solvent etching can be also used as a tool for the deliberate modification of the film surface structure for designing nanometer scale patterned surface. The investigated ultra-thin P(S-b-MMA) block copolymer film spin-cast from MEK solution is a good model system to generate thin film morphology with well-ordered nanoholes in continuous PMMA layer via solvent etching modification.

Acknowledgement. The helpful discussions with Priv.-Doz. Dr. J. Adams and Dr. E. Buck are greatly appreciated. We are indebted to Prof. Dr. R. Stadler for providing the polymer samples.

References and Notes

- (1) Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers*; 3d ed.; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- (2) Kambour, R. P.; Gruner C. L.; Romagosa, E. E. *J. Polym. Sci.* **1973**, *11*, 1897.
- (3) Vincent, P. I.; Raha, S. *Polymer* **1972**, *13*, 283.
- (4) Andrews, E. H.; Bevan, L. *Polymer* **1972**, *13*, 337.
- (5) Bernier, G. A.; Kambour, R. P. *Macromolecules* **1968**, *1*, 393.
- (6) White, S. A.; Weissman, S. R.; Kambour, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 2675
- (7) Mayes, A. M.; Johnson, R. D.; Russell, T. P.; Smith, S. D.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1047
- (8) Löwenhaupt, B.; Hellmann, G. P. *Polymer* **1991**, *32*, 1065.
- (9) Nick, L.; Kindermann, A.; Fuhrmann, J. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 367.
- (10) Nick, L.; Lippitz, A.; Unger, W.; Kindermann, A.; Fuhrmann, J. *Langmuir* **1995**, *11*, 1912.
- (11) Magerle, R. *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 2749.
- (12) Auschra, C.; Stadler, R.; Voigt-Martin, I. G. *Polymer* **1993**, *34*, 2094.
- (13) Magonov, S. N.; Elings, V.; Whangbo, M.-H. *Surf. Sci. Lett.* **1997**, *375*, L385.
- (14) Buck, E.; Fuhrmann, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2172.
- (15) Walheim, S.; Böltau, M.; Mlynek, J.; Krausch, G.; Steiner, U. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4995.
- (16) Hansen, C. M. *Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation*; Doctoral Dissertation; Danish Technical Press: Copenhagen, 1967

-
- (17) Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*, 3rd ed.; Wiley Publication: New York, 1991.
 - (18) Barton, A. F. M. *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, 2nd ed.; CRC Press, Inc.: Boca Raton, 1991.
 - (19) Binder, K. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 138, 1.